

Universidad Autónoma de Madrid

Facultad de Ciencias

Sección de Ingeniería Química



OBTENCIÓN DE SÓLIDOS CARBONOSOS
MEDIANTE PIRÓLISIS DE POLIETILENO DE
BAJA DENSIDAD

María Noelia Alonso Morales

Madrid, 2008

D. Miguel Ángel Gilarranz Redondo, Titular de Universidad, y **D. Juan José Rodríguez Jiménez**, Catedrático de Universidad, ambos profesores de la Sección Departamental de Ingeniería Química, perteneciente al Departamento de Química-Física Aplicada de la Universidad Autónoma de Madrid,

HACEN CONSTAR: que el presente trabajo, titulado: “Obtención de sólidos carbonosos mediante pirólisis de polietileno de baja densidad”, presentado por Dña. María Noelia Alonso Morales, ha sido realizado bajo su dirección, en los laboratorios de la Sección de Ingeniería Química, en la Universidad Autónoma de Madrid y que, a su juicio, reúne los requisitos de originalidad y rigor científico necesarios para ser presentado como Tesis Doctoral.

Y para que conste a efectos oportunos, firmamos el presente informe en Madrid, a 10 de junio de dos mil ocho.

Miguel Ángel Gilarranz Redondo

Juan José Rodríguez Jiménez

Quisiera agradecer, en primer lugar, a Juan José Rodríguez y Miguel Ángel Gilarranz por darme la oportunidad de formar parte de este equipo donde he podido trabajar y desarrollar esta tesis con tanto placer e ilusión. Gracias por vuestra dedicación, apoyo, así como por los consejos que me habéis prestado a lo largo de estos cuatro años, sin los que este trabajo no habría sido posible.

Quisiera extender este agradecimiento a todas las personas de la Sección Departamental de Ingeniería Química, cada una de las cuales ha aportado directa o indirectamente un pedacito a esta tesis, en especial, a mis compañeros de laboratorio con los que he compartido tantas horas y de los que he recibido apoyo científico y moral para continuar en momentos difíciles.

Gracias al profesor Semih Eser por facilitarme la magnífica oportunidad de desarrollar parte de mi tesis en PennState University, gracias por su apoyo científico y por el cálido recibimiento que hizo que mi estancia fuera una experiencia única que no olvidaré.

Muy especial es el agradecimiento que debo a mis amigos y compañeros de piso, Ángela, Jose, Julia y Alan, que han estado conmigo en todo momento y en todas las facetas de mi vida y a los que quiero como mi “familia”, después de tanto tiempo compartido juntos y de tanto aliento en momentos de desfallecimiento.

Gracias a mis amigos que por suerte he ido encontrado y mantenido a lo largo de mi vida, mi gente de Toro, Salamanca, Montreal, State College y Madrid. A todos aquellos a los que una vez dije “mañana te llamo” y pasaron los días, las semanas y después de algunos meses siguen estando ahí, especialmente a Anacho, Ana Soria y grupo Madrileiros.

Gracias a la gente de Catálisis, con los cuales compartí una etapa de mi vida que acentuó mi interés por la investigación y condujo al comienzo de esta tesis.

Por supuesto, GRACIAS A MI FAMILIA, a mis padres, a mis hermanos, a mis cuñados. Gracias a mi tío Felipe, cuya fuerza y valentía permanecen en mi memoria.

ÍNDICE GENERAL

1	OBJETIVOS Y RESUMEN.....	1
2	INTRODUCCIÓN.....	7
2.1.	Los materiales plásticos.....	9
2.1.1.	Breve reseña histórica de los plásticos.....	9
2.1.2.	Producción y consumo de plásticos.....	10
2.1.3.	El polietileno.....	13
2.1.4.	Generación de residuos plásticos.....	16
2.1.5.	Estrategias de gestión de residuos plásticos.....	18
2.1.5.1.	Reducción del consumo y reutilización de plásticos.....	18
2.1.5.2.	Reciclado de residuos plásticos.....	19
2.1.5.3.	Métodos de valorización de residuos plásticos....	21
2.2.	Pirólisis de plásticos.....	23
2.2.1.	Los productos de la pirólisis de plásticos.....	25
2.2.1.1.	Influencia del tipo de reactor utilizado.....	26
2.2.1.2.	Influencia de la temperatura de pirólisis.....	29
2.2.1.3.	Influencia de la velocidad de calentamiento.....	29
2.2.1.4.	Influencia del tiempo de residencia.....	30
2.2.2.	Mecanismos de reacción en la pirólisis de polietileno.....	30
2.3.	Mecanismos de formación de sólidos carbonosos.....	33
2.3.1.	Formación de los precursores.....	34
2.3.1.1.	Teoría iónica.....	35
2.3.1.2.	Teoría de radicales libres.....	37
2.3.2.	Nucleación de las partículas.....	39
2.3.3.	Crecimiento de las partículas.....	40
2.3.3.1.	Crecimiento superficial.....	40
2.3.3.2.	Coagulación de partículas.....	42
2.4.	Estructura de los sólidos carbonosos y proceso de grafitización.....	43
2.4.1.	Formas alotrópicas y estructuras del carbón.....	43
2.4.2.	Grafitización.....	49

3.	MATERIALES, INSTALACIÓN EXPERIMENTAL Y METODOLOGÍA...	55
3.1.	Materiales.....	57
3.1.1.	Polietileno de baja densidad (LDPE).....	57
3.1.2.	Otros materiales y aditivos.....	58
3.2.	Instalación experimental y metodología.....	60
3.2.1.	Sistemas experimentales de pirólisis.....	60
3.2.1.1.	Reactor discontinuo con calentamiento lento.....	61
3.2.1.2.	Reactor discontinuo con calentamiento rápido....	62
3.2.1.3.	Reactor semicontinuo con calentamiento rápido..	65
3.2.2.	Reactor de grafito de alta temperatura.....	69
3.2.3.	Métodos de análisis.....	72
3.2.3.1.	Análisis químico elemental.....	72
3.2.3.2.	Difracción de rayos X.....	72
3.2.3.3.	Microscopia electrónica de barrido.....	74
3.2.3.4.	Microscopia electrónica de transmisión (HRTEM).....	74
3.2.3.5.	Espectroscopia Raman.....	74
3.2.3.6.	Oxidación térmica programada.....	75
3.2.3.7.	Análisis termogravimétricos.....	75
4.	ESTUDIOS PREVIOS DE PIRÓLISIS DE LDPE.....	77
4.1.	Reactor discontinuo con calentamiento lento (RDL).....	79
4.2.	Reactor discontinuo con calentamiento rápido (RDR).....	81
4.3.	Reactor semicontinuo con calentamiento rápido (RSR).....	83
4.3.1.	Influencia del material del reactor sobre el sólido carbonoso....	83
4.3.2.	Caracterización de los sólidos carbonosos obtenidos en el reactor RSR de cuarzo.....	88
5.	INFLUENCIA DE LAS VARIABLES DE PIRÓLISIS SOBRE LA OBTENCIÓN DE SÓLIDOS CARBONOSOS.....	97
5.1.	Rendimiento de la pirólisis a sólidos carbonosos.....	99
5.2.	Composición química elemental de los sólidos carbonosos.....	107
5.3.	Estudio morfológico.....	115
5.4.	Estudio mediante difracción de rayos X.....	121

5.5.	Estudio mediante espectroscopia Raman.....	133
5.6.	Estudio mediante oxidación térmica programada.....	141
6.	ESTUDIO CINÉTICO DE LA OXIDACIÓN DE LOS SÓLIDOS CARBONOSOS EN AIRE.....	155
6.1.	Estudios de reactividad no isoterms.....	157
6.1.1.	Análisis cinético de los datos termogravimétricos no isoterms.....	167
6.2.	Estudios de reactividad isoterms.....	178
6.2.1.	Análisis cinético de los datos termogravimétricos isoterms.....	179
7	TRATAMIENTO TÉRMICO A ALTA TEMPERATURA DE LOS SÓLIDOS CARBONOSOS.....	183
7.1	Difracción de rayos X de los sólidos carbonosos sometidos a tratamiento a alta temperatura.....	188
7.2	Estudio mediante oxidación térmica programada.....	202
7.3	Análisis por espectroscopia Raman.....	212
7.4	Estudio de HRTEM.....	219
8	CONCLUSIONES.....	225
9	NOMENCLATURA.....	229
10	BIBLIOGRAFÍA.....	235
11	ANEXOS.....	257
11.1	Anexo I. Perfiles de difracción de rayos X de los sólidos carbonosos.....	259
11.2	Anexo II. Perfiles de difracción de rayos X de sólidos carbonosos tratados a alta temperatura.....	271
11.3	Anexo III. Espectros Raman de los sólidos carbonosos.....	289
11.4	Anexo IV. Espectros Raman de los sólidos carbonosos tratados a alta temperatura.....	301
11.5	Anexo V. Curvas TPO de los sólidos carbonosos y su deconvolución...	319

11.6 Anexo VI. Curvas TPO de los sólidos carbonosos tratados a alta temperatura y su deconvolución.....	331
11.7 Anexo VII. Curvas TG y DTG de los sólidos carbonosos.....	347
11.8 Anexo VIII curvas termogravimétricas experimentales y calculadas con el modelo cinético.....	359

1. OBJETIVOS Y RESUMEN

1 RESUMEN Y OBJETIVOS

El objetivo general de esta investigación se centra en la obtención y caracterización de los sólidos carbonosos mediante pirólisis de polietileno de baja densidad (LDPE). Este objetivo general se concreta en específicos:

Se estudiarán distintos sistemas, que se ajustan a las modalidades de pirólisis lenta y rápida, operando en régimen discontinuo y semicontinuo, con el fin de analizar cuál de ellos resulta más adecuado para orientar el proceso hacia la obtención de producto sólido carbonoso.

Se estudiará la influencia de las variables más importantes en la pirólisis (temperatura, caudal de nitrógeno y tiempo entre descargas) con el fin de analizar cómo influyen estas variables tanto en el rendimiento del proceso como en las características del sólido carbonoso obtenido. Además, se estudiará la influencia del material del reactor empleado sobre las características del carbón obtenido. Para ello, se caracterizarán los sólidos carbonosos resultantes mediante diferentes técnicas, como son análisis elemental, difracción de rayos X, espectroscopia Raman, microscopia electrónica de barrido, microscopia electrónica de transmisión y oxidación térmica programada. Asimismo, se investigará la reactividad de los sólidos carbonosos en atmósfera oxidante mediante métodos termogravimétricos, tanto isoterms como no isoterms.

Se estudiará el tratamiento térmico a alta temperatura de los sólidos carbonosos obtenidos, evaluando los mecanismos de transformación en sólidos carbonoso más grafitizados. Asimismo, se establecerá el grado de grafitización alcanzado en el proceso.

La generación de residuos plásticos en las sociedades modernas ha sufrido un crecimiento considerable en las últimas décadas debido al desarrollo tecnológico acontecido. Así, en Europa se generan más de 20 millones de toneladas anuales de residuos plásticos, siendo su incremento de un 3 % anual. El polietileno es el plástico que presenta un mayor consumo en Europa con un porcentaje del 29 % respecto al consumo total de plásticos, del cual un 17 % corresponde a polietileno de baja densidad (LDPE). El LDPE se configura por tanto como uno de los plásticos más utilizados y por ello es uno de los plásticos con mayor presencia en los residuos de esta naturaleza.

Los residuos plásticos presentan una baja biodegradabilidad y producen un fuerte impacto ambiental, por lo que es necesario establecer estrategias de gestión adecuadas para minimizar sus efectos nocivos. Siguiendo las directrices generales establecidas en materia de residuos, se define una estrategia razonable de gestión de los residuos plásticos que consiste en intentar reducir la producción de los mismos, así como fomentar la reutilización, el reciclado y la valorización del plástico una vez utilizado.

La pirólisis se plantea como una vía interesante en el reciclado y valorización de los residuos plásticos, ya que permite transformarlos en otros compuestos químicos, bien sean monómeros originales del plástico, que pueden ser utilizados de nuevo en el ciclo productivo, u otros compuestos con valor comercial. La pirólisis de polietileno ha sido estudiada utilizando diferentes tipos de reactores y sistemas experimentales, para establecer la influencia de las condiciones del proceso sobre la distribución de productos dentro las distintas fracciones obtenidas, así como de la cinética y mecanismos de reacción. La mayoría de las investigaciones llevadas a cabo hasta el momento sobre la pirólisis de polietileno han estado enfocadas en la obtención y caracterización de productos líquidos y gaseosos, bien para su utilización como combustibles, o bien como productos de base de la industria petroquímica.

La fracción sólida resultante de la pirólisis de polietileno ha sido estudiada con poca profundidad, debido fundamentalmente, a los bajos rendimientos obtenidos hasta el momento. La pirólisis de polietileno transcurre mediante una secuencia de reacciones primarias, secundarias y terciarias. Durante las reacciones primarias tiene

lugar la descomposición del polímero en hidrocarburos. Las reacciones secundarias consisten en el craqueo de dichos hidrocarburos. Las reacciones terciarias agrupan una serie de reacciones de craqueo y condensación de los hidrocarburos que llevan a la formación de compuestos aromáticos y otros productos, cuyo crecimiento da lugar a la formación de sólidos carbonosos.

En el presente trabajo se ha estudiado la obtención de sólidos carbonosos mediante pirólisis de polietileno de baja densidad. En los ensayos previos se analizaron tres sistemas diferentes de pirólisis, resultando el reactor semicontinuo con calentamiento rápido el más adecuado para la continuación del estudio. El material empleado en la construcción del reactor influye significativamente en las características del sólido carbonoso obtenido. Los sólidos carbonosos obtenidos en el reactor de Hastelloy presentan estructuras muy interesantes, sin embargo el material no tiene la suficiente resistencia al ataque de los productos de la pirólisis de LDPE a altas temperaturas, por lo que se propone el empleo de cuarzo como material para la continuación del estudio.

La pirólisis de LDPE en el reactor semicontinuo con calentamiento rápido de cuarzo dio lugar a la obtención de dos tipos de sólidos carbonosos con aspectos y estructuras completamente diferentes. Por un lado, una parte del sólido carbonoso aparece depositado en una capa fina sobre las paredes internas del reactor, formando carbono pirolítico. Por otra parte, otra fracción del sólido carbonoso, la más abundante, se forma en el fondo del reactor.

El estudio de la influencia de las condiciones de pirólisis sobre las características del sólido carbonoso obtenido se llevó a cabo mediante un diseño factorial de experimentos, con tres variables a dos niveles (2^3). Las variables seleccionadas como principales fueron: la temperatura de pirólisis, el caudal de nitrógeno y velocidad de alimentación de LDPE al reactor.

El aumento de la temperatura de pirólisis y del tiempo entre descargas, así como la disminución del caudal de nitrógeno conllevan un aumento en el rendimiento de la pirólisis a sólidos carbonosos, así como una mayor relación atómica C/H de los mismos. Los análisis de difracción de rayos X, espectroscopia Raman y oxidación

térmica programada indican que los sólidos carbonosos presentan una estructura más ordenada para valores altos de temperatura y tiempo entre descargas, así como para bajos caudales de nitrógeno. Los sólidos carbonosos obtenidos por pirólisis de LDPE están constituidos por varias especies carbonosas con diferente orden estructural, siendo la abundancia de unas u otras lo que determina la cristalinidad de los mismos. La morfología de los sólidos carbonosos presenta cambios significativos en la muestra obtenida sin flujo constante de nitrógeno y la obtenida con el máximo de tiempo entre descargas (109 s).

La reactividad de los sólidos carbonosos con aire disminuye conforme aumenta la temperatura de pirólisis y el tiempo entre descargas y disminuye el caudal de nitrógeno. La oxidación de los sólidos carbonosos con aire se ajusta satisfactoriamente a un modelo cinético de primer orden, obteniéndose valores de energía de activación aparente que se sitúan dentro del intervalo encontrado en bibliografía. Dicha energía de activación aumenta conforme lo hacen la temperatura y el tiempo entre descargas y disminuye con el aumento de caudal de nitrógeno, es decir conforme aumenta la cristalinidad de los sólidos carbonosos.

El tratamiento térmico a alta temperatura de los sólidos carbonosos conlleva un aumento importante en el desarrollo de la estructura cristalina de los mismos. Los sólidos carbonosos obtenidos a altas temperaturas de pirólisis y altos tiempos entre descargas, así como bajos caudales de nitrógeno presentan mayor tendencia a grafitizar.

2. INTRODUCCIÓN

2 INTRODUCCIÓN

2.1. Los materiales plásticos

2.1.1. Breve reseña histórica de los plásticos

A pesar de que los primeros plásticos comerciales se obtuvieron a mediados del siglo XIX por modificación de productos naturales mediante reacciones químicas, en concreto la celulosa y el caucho, no fue hasta el siglo XX cuando la demanda de productos de esta índole potenció el desarrollo y fabricación de materiales poliméricos, partiendo de materias orgánicas simples.

En las décadas de 1920 y 1930 comenzaron a desarrollarse los plásticos como tales. Fue H. Staundinger quien introdujo el término macromolécula para describir los polímeros, proporcionando el conocimiento base de la estructura de polímeros que dio lugar a un mayor entendimiento de los mismos e hizo posible el avance en la ciencia de los materiales poliméricos. En esta época se desarrollaron un buen número de materiales nuevos, como el nylon, el etanoato de celulosa, el policloruro de vinilo (PVC), etc. En la década siguiente se consiguió obtener el teflón.

La evolución en el desarrollo de los plásticos alcanzó una nueva época en la década de 1950. En 1953, el químico alemán Karl Ziegler desarrolló el polietileno, a partir del descubrimiento de que el etileno gas podía polimerizar cuando entraba en contacto con determinados catalizadores a presión atmosférica. En 1954 el italiano Giulio Natta desarrolló el polipropileno utilizando los mismos catalizadores y otros similares. Ambos investigadores compartirían el premio Nobel de química en 1963. Tanto el polietileno como el polipropileno son dos de los plásticos más utilizados en la actualidad. En los años siguientes la investigación se dedicó al desarrollo y la modificación química de los mismos, incidiendo especialmente en la modificación de materiales ya conocidos, la copolimerización y la mezcla de polímeros, así como de aditivos. En las últimas décadas se ha seguido investigando para mejorar los plásticos existentes y para descubrir otros nuevos con unas propiedades características

determinadas, dando lugar a una gran variedad de plásticos denominados de altas prestaciones.

2.1.2. Producción y consumo de plásticos

El desarrollo de la sociedad moderna actual lleva aparejado un espectacular aumento de la producción y consumo de plásticos, que se sitúa globalmente en torno a un 10 % anual. La Figura 2.1 muestra la evolución en la producción mundial, que ha pasado de 1,5 a 245 millones de toneladas entre 1950 y 2006 (APME, 2008). La producción de plástico en Europa representa un 25 % del total, cuya evolución se puede seguir en la misma figura.

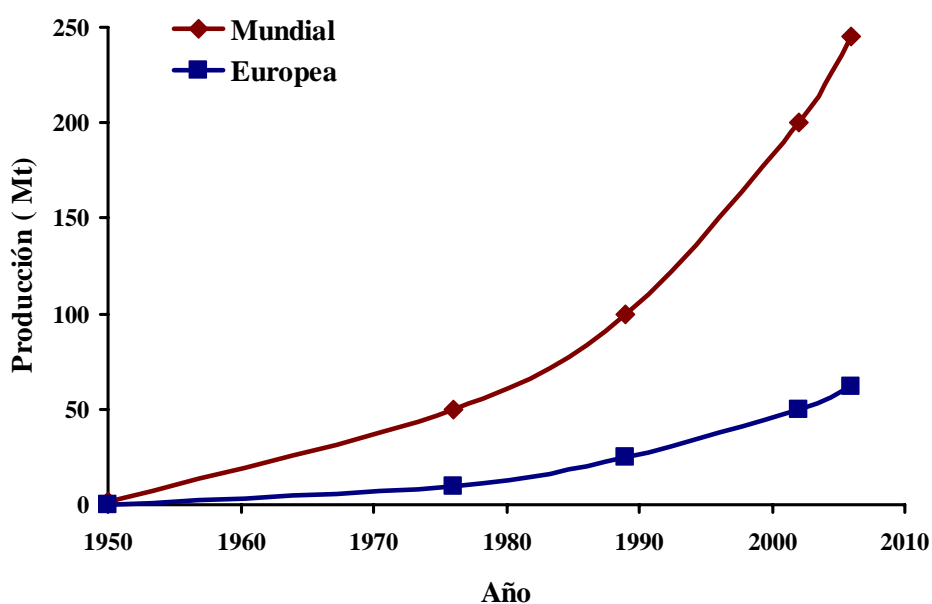


Figura 2.1. Producción mundial y europea de plásticos: 1950-2006 (APME, 2008).

Analizando el consumo de plásticos por sectores de aplicación, presentado en la Figura 2.2, se puede concluir que los embalajes representan el principal consumidor en 2006, con un 37 % del consumo europeo, lo que supone 18.315.000 t (APME, 2008). Este elevado consumo es debido a las buenas propiedades que presentan los plásticos para el envasado de productos, como es su baja densidad, su flexibilidad y su facilidad de procesado. Otras características que pueden presentar algunos plásticos son la resistencia a la corrosión, durabilidad y baja necesidad de

mantenimiento; por ello la industria de la construcción consumió un 21 % de los plásticos en 2006. Los plásticos también son utilizados en la industria de electricidad y electrónica (6 %). La búsqueda de materiales ligeros por parte de la industria del automóvil, para la fabricación de vehículos más ligeros con la consecuente reducción en el consumo de combustible, explica que el consumo de plásticos por esta industria haya alcanzado las 396.000 t (8 %).

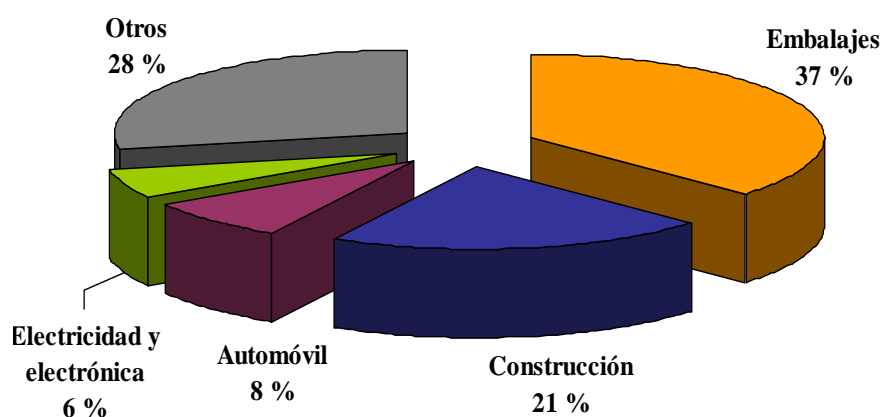


Figura 2.2. Consumo de plásticos por sector de aplicación, en Europa, en 2006 (APME, 2008).

Existen una gran cantidad de tipos de plásticos con diferentes características para aplicaciones específicas. Sin embargo, el 75 % de la demanda de plásticos se puede agrupar en cinco tipos principales (ANAIP, 2004): polietileno de alta y baja densidad (LDPE y HDPE, respectivamente), polipropileno (PP), policloruro de vinilo (PVC), poliestireno (PS) y polietilentereftalato (PET). Como se puede apreciar en la Figura 2.3, el plástico con mayor consumo en Europa en 2006 fue el polietileno, con un 29 % (17 %, polietileno de baja densidad y 12 % polietileno de alta densidad), seguido del polipropileno con 19 % de la demanda. El PVC, PS y PET suponen entre el 13 y 7 % de la demanda europea de plásticos (APME, 2008).

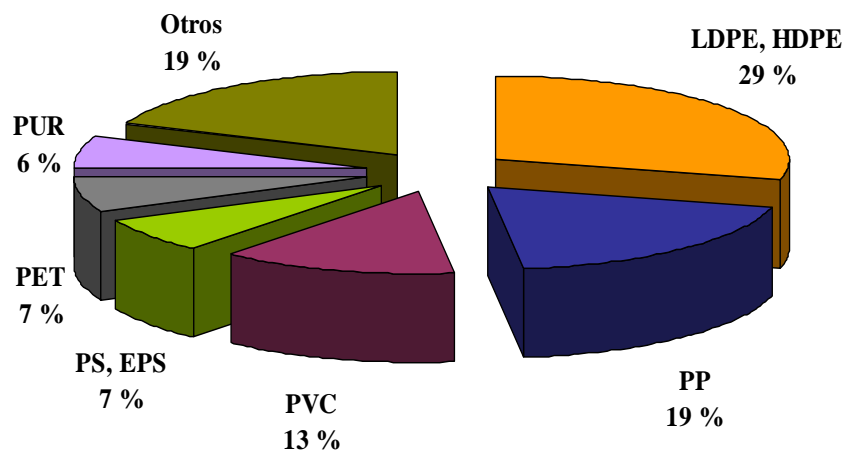


Figura 2.3. Consumo de plástico por tipos, en Europa, en 2006 (APME, 2008).

En Tabla 2.1 se indican algunas de las propiedades y aplicaciones de los cinco tipos de plásticos más utilizados. El polietileno se utiliza principalmente en envases, bolsas, depósitos, juguetes y para usos agrícolas. Dentro de estos últimos cabe destacar su aplicación en cubiertas para cultivos en forma de acolchado, túneles e invernaderos (Barres, 2007).

Tabla 2.1. Usos y propiedades de los plásticos más utilizados.

Siglas	Nombre	Propiedades	Usos
LDPE	Polietileno de baja densidad	Ligero y flexible	Bolsas, usos agrícolas, juguetes.
HDPE	Polietileno de alta densidad	Muy resistente	Envases, bolsas, depósitos, carcasas de electrodomésticos.
PP	Polipropileno	Bastante rígido, resistente a esfuerzos y a la acción de productos químicos y buen aislante	Envases y menaje de cocina, tuberías, films para protección de alimentos.
PVC	Policloruro de vinilo	Duro y tenaz, impermeable, poco inflamable y resistente a la corrosión	Tuberías y válvulas, desagües, mangueras, recubrimiento de cables.
PET	Polietilen-tereftalato	Rígido y tenaz, resistente a la corrosión y a la acción de productos químicos	Envases de alimentos, botellas, bandejas, artículos de farmacia.
PS	Poliestireno	Bastante rígido, aunque con resistencia mecánica moderada	Envases de alimentos congelados, aislante acústico y térmico, juguetes.

2.1.3. El polietileno

El polietileno es uno de los plásticos más utilizados actualmente. Pertenecce al grupo de termoplásticos, que son aquellos polímeros que se reblandecen cuando se calientan llegando a adquirir un estado fluido, recuperando su rigidez cuando se enfrían. Este comportamiento permite el modelado del material con la forma deseada (Aguado, 1999). Químicamente el polietileno es un homopolímero que está formado por carbono e hidrógeno enlazados en unidades $\sim(\text{CH}-\text{CH})\sim$ a lo largo de la cadena polimérica (Díaz, 2001).

Dependiendo de su estructura y del proceso de polimerización utilizado, los polietilenos comerciales presentan un amplio intervalo de pesos moleculares medios, de distribución de pesos moleculares y de ramificación de la cadena principal. Estos parámetros afectan a la capacidad de las macromoléculas para empaquetarse en una matriz densa y por tanto controlan la cristalinidad del material. Se distinguen básicamente tres tipos de polietileno en función del grado de ramificación de las cadenas que determinan ciertas características físicas de los mismos (Andrady, 2003):

- Polietileno de baja densidad (Low-density polyethylene, LDPE).
- Polietileno de alta densidad (High-density polyethylene, HDPE).
- Polietileno lineal de baja densidad (Linear low-density polyethylene, LLDPE)

El polietileno de alta densidad presenta la estructura más simple de los tres tipos de polietilenos comentados (Figura 2.4), componiéndose esencialmente de cadenas largas de polímero muy poco ramificado. Estas cadenas pueden alinearse y empaquetarse fácilmente, así pues el HDPE presenta el mayor grado de cristalinidad de los tres polietilenos (70-95 %), y consecuentemente una alta densidad (0,94-0,96 g/cm³). El polietileno de baja densidad, por el contrario, presenta una alta ramificación de su estructura, con presencia tanto de ramificaciones de cadena larga como corta, presentando el valor de densidad más bajo de los tres polietilenos (0,86-0,92 g/cm³) y una cristalinidad del 40-60 %. Cuando las ramificaciones que presenta el polímero son en su mayoría cortas, se habla de un polietileno lineal de baja densidad que se caracteriza por una densidad de 0,92-0,94 g/cm³ y un grado de

cristalinidad del 40-60 % (Andrady, 2003). En la Figura 2.4 se muestra esquemáticamente la estructura de las tres variedades de polietileno y en la Tabla 2.2 se indican algunas de sus propiedades más importantes (Díaz, 2001).

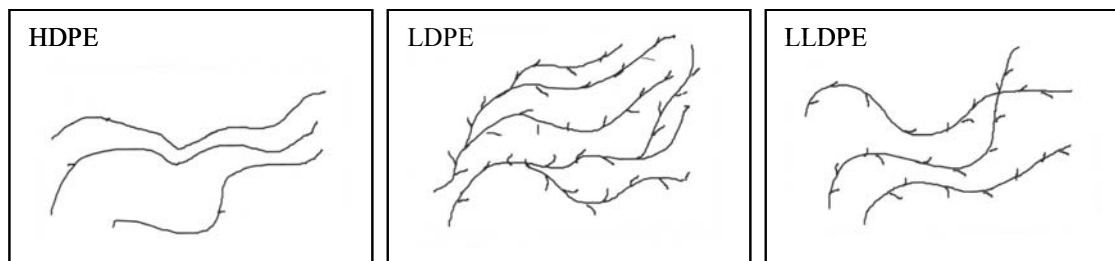


Figura 2.4. Esquema de la estructura del polietileno de alta densidad (HDPE), de baja densidad (LDPE) y lineal de baja densidad (LLDPE) (Andrady, 2003).

Tabla 2.2. Propiedades de los distintos tipos de polietilenos (Díaz, 2001).

Tipos de PE	Grado de ramificación	Intervalo de fusión (°C)	Densidad aparente (g/mL)	Resistencia, dureza	Alargamiento
LDPE	Normal	105-110	0,86-0,92	Escasa	Alto
LLDPE	Medio	115-125	0,92-0,94	Media	Medio
HDPE	Bajo	125-135	0,94-0,96	Alta	Bajo

En comparación con la mayoría de los plásticos, el polietileno presenta una menor resistencia, menor dureza y rigidez. Por el contrario, presenta una gran capacidad de ser estirado y una resistencia al impacto muy alta, incluso a bajas temperaturas. Presenta, asimismo, una excelente resistencia a ácidos, bases, líquidos orgánicos, líquidos polares, aceites y grasas, si bien no resiste bien la exposición a la intemperie.

Aunque los procesos comerciales de obtención de polietileno son diversos, se pueden clasificar en tres tipos, atendiendo al medio de reacción en el que tienen lugar: procesos en disolución, procesos en suspensión y procesos en fase gas. Los procesos en disolución, prácticamente en desuso, son aquellos en los que la polimerización tiene lugar en el seno de un disolvente hidrocarbonado a una temperatura superior a la de fusión del polímero.

Los procesos en suspensión (slurry), están configurados de forma que la reacción tenga lugar en un hidrocarburo líquido, en el que el polímero es prácticamente insoluble, y a una temperatura inferior a la de fusión del polímero. Dentro de este tipo de procesos existen marcadas diferencias en la configuración de los reactores (de tipo bucle o autoclave) y en el tipo de diluyente utilizado, lo que afecta a las características de la operación y al rango de productos que se pueden fabricar.

Los procesos en fase gas se caracterizan por la ausencia de disolvente en el reactor de polimerización. Son procesos flexibles, en los que se pueden obtener diferentes tipos de polietileno.

En los primeros procesos de obtención de polietileno que se desarrollan a escala industrial, el LDPE era producido a altas presiones (1.000-1.500 atm) y temperaturas (100-300 °C) en un reactor agitado, tipo autoclave o tubular, donde la polimerización del etileno gas tenía lugar mediante reacciones de radicales libres, utilizando peróxido u oxígeno como iniciadores de la reacción. La reacción de polimerización es altamente exotérmica (22 kcal/mol), por lo que requería un cuidadoso control de la temperatura, especialmente en los reactores autoclave. El producto obtenido presentaba generalmente un alto porcentaje de cadenas largas ramificadas. Las características del polietileno obtenido dependen de las condiciones de reacción empleadas y del tipo de reactor. Los reactores tubulares proporcionan por lo general un polietileno con mayor proporción de cadenas ramificadas que el obtenido en los reactores tipo autoclave.

Los procesos a alta presión requieren instalaciones complejas, con la necesidad de sistemas de control muy avanzados. El desarrollo en la década de 1950, de los catalizadores que permiten llevar a cabo el proceso a presiones mucho más bajas (15-30 atm) supuso un avance muy importante en la transformación de los procesos de obtención del polietileno. Se desarrollaron tres tipos de catalizadores: catalizador tipo Ziegler, preparados por reacción de compuestos de aluminio con cloruro de titanio; sistemas catalíticos a base de óxidos metálicos, desarrollados por la Phillips Petroleum en Estados Unidos, basados en óxidos de cromo soportados; y catalizadores basados en óxidos metálicos, desarrollados por la Standard Oil

Company. Las primeras plantas que utilizaron los catalizadores Ziegler surgieron en Alemania en 1955; la planta de Philips se abrió en Texas en 1957, y el tercer sistema catalítico se desarrolló posteriormente, abriendo la primera planta en Japón en 1961.

La primera resina de LLDPE fue comercializada por Du Pont en 1960. La polimerización se llevó a cabo mediante catalizadores organometálicos (catalizadores Ziegler-Natta), que permiten realizar el proceso a presiones relativamente bajas. Posteriormente se desarrollaron nuevos catalizadores con el objetivo de obtener un producto más homogéneo con una estrecha distribución de pesos moleculares.

La polimerización en fase gas supuso un importante avance. Este proceso consiste básicamente en la alimentación continua del etileno gas en un reactor de lecho fluidizado donde el catalizador es introducido de forma continua. El polietileno producido se extrae del reactor en estado sólido. El proceso en fase gas presenta numerosas ventajas respecto a los procesos anteriormente mencionados. Una de las más importantes es la facilidad de manejo de los productos implicados, ya que se evitan los problemas asociados con el bombeo y manejo de suspensiones viscosas. Una de las principales ventajas de este proceso es que presenta una mayor eficiencia energética ya que transcurre a presiones bajas (0,7-2,0 MPa). Además, proporciona una gran versatilidad para la obtención de polietileno con diferentes características, como densidad y punto de fusión.

2.1.4. Generación de residuos plásticos

El éxito del desarrollo tecnológico de las sociedades modernas conlleva un incremento en el uso de materiales plásticos, los cuales están presentes en prácticamente todos los sectores industriales y forman parte de nuestra vida diaria. El incremento en el consumo de plásticos en las últimas décadas lleva asociado un incremento en la cantidad de residuos generados, como consecuencia del uso efímero que en general se hace de los plásticos. Así en Europa, el incremento en la generación de residuos plásticos de post-consumo se estima en un 3 % anual, como se puede apreciar en la Figura 2.5.

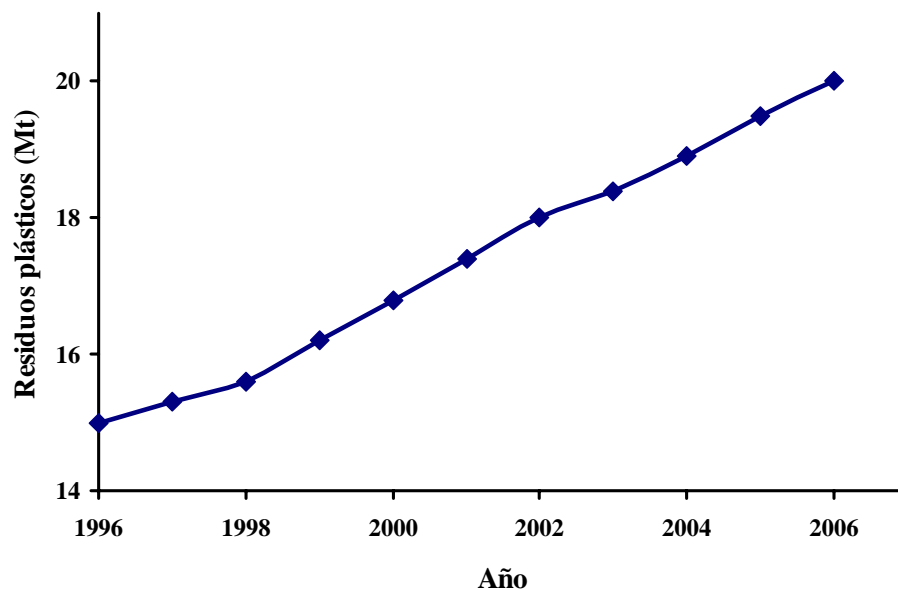


Figura 2.5. Generación de residuos plásticos en Europa: 1996-2006 (APME, 2008).

Los residuos plásticos suponen un grave problema para el medio ambiente sobre el que se produce un impacto muy significativo debido, a los siguientes factores (Aguado, 1999):

- Presentan una alta resistencia a la degradación. Los materiales plásticos pueden permanecer durante largos períodos de tiempo en los vertederos, ya que la gran mayoría de los plásticos usados actualmente no son biodegradables. La baja degradabilidad de los plásticos hace necesario el uso de los vertederos durante un tiempo más prolongado, lo que disminuye considerablemente su capacidad de recepción de residuos. Así, los plásticos representan alrededor del 25 % de los residuos sólidos acumulados en los vertederos.
- Los plásticos poseen una baja densidad, por lo que son necesarios grandes volúmenes. Por otra parte la baja densidad de los plásticos incrementa considerablemente el coste de recolección y transporte de los mismos desde su lugar de origen hasta el punto de tratamiento o vertido.
- Los plásticos contienen una gran cantidad de aditivos muy variados, como cargas minerales, estabilizantes, colorantes, agentes reforzantes, etc. Los aditivos de los plásticos contienen en algunos casos metales pesados, lo que hace necesario adoptar medidas adicionales en la gestión.

Por otra parte, los residuos plásticos generados y no reciclados suponen una pérdida potencial de materiales, ya que en la fabricación de productos plásticos se emplea un 4 % del crudo de petróleo consumido a nivel mundial (Aguado, 1999).

La generación de residuos plásticos se produce en diferentes etapas del ciclo de vida del producto, pudiendo diferenciarse dos grupos principales:

- Residuos de pre-consumo o del sector productivo de plásticos. Están constituidos por los residuos plásticos generados fundamentalmente en su elaboración, ya que ésta requiere de procesos de conformado en los que se elimina material sobrante, quedando una parte como residuo.
- Residuos de post-consumo o del sector de mercado. Consisten en los productos de plástico que se utilizan y que una vez finalizado su vida útil pasan a constituir un residuo.

2.1.5. Estrategias de gestión de residuos plásticos

Las consideraciones sobre el consumo y la generación de residuos plásticos expuestas hasta el momento muestran la necesidad de medidas en materia de gestión para que el consumo de estos materiales sea compatible con un desarrollo sostenible, evitando pérdidas de materias primas, problemas medioambientales y de mercado.

Siguiendo las directrices generales establecidas en materia de residuos se define una estrategia razonable de gestión de los residuos plásticos que consiste en reducir la producción de los mismos, y fomentar la reutilización, el reciclado y la valorización del plástico una vez utilizado.

2.1.5.1. Reducción del consumo y reutilización de plásticos

La reducción de la generación de residuos plásticos implica a todos los sectores presentes en el ciclo de vida del producto. Por tanto, debe abarcar el diseño del producto, la fabricación y la utilización del mismo. Los avances tecnológicos que han tenido lugar en el diseño y la producción de los plásticos suponen una

disminución de la cantidad de plástico empleado para diferentes artículos, según se muestra en la Tabla 2.3. Sin embargo, la proliferación de la cultura de “usar y tirar” hace que la disminución en la utilización de plásticos, así como su reutilización continúe en niveles bajos. Asimismo, la reutilización directa de los materiales plásticos en la actualidad es muy baja debido a los elevados requerimientos de calidad de los productos.

Tabla 2.3. Cantidad de plástico empleada en diferentes artículos (Aguado, 1999).

Artículo	Peso en 1970 (g)	Peso en 1990	Reducción (%)
Bolsa de supermercado	23	6,5	70
Vaso de yogur de PS	6,5	3,5	45
Botella de PET	66	42	35

2.1.5.2. Reciclado de residuos plásticos

El reciclado de los residuos plásticos consiste en la conformación de nuevos objetos a partir de los residuos plásticos o en la recuperación de los monómeros iniciales para que puedan ser introducidos de nuevo en el sistema productivo. Las técnicas empleadas en el reciclado de residuos plásticos se pueden agrupar en dos métodos principales: reciclado mecánico y reciclado químico.

Reciclado mecánico

El reciclado mecánico de los residuos plásticos consiste en trocear el material de partida para obtener una granza que es empleada en la fabricación de otros productos plásticos. Este método presenta algunos inconvenientes que limitan su aplicación a un porcentaje reducido de los residuos plásticos:

- Durante la utilización de los plásticos se produce una pérdida progresiva de sus propiedades, por lo que generalmente los plásticos reciclados han de mezclarse con plástico virgen.

- La necesidad de una alta homogeneidad en el tipo de residuo plástico a tratar implica la completa separación de los plásticos que vayan a ser reciclados por esta vía.
- Es un tipo de reciclaje limitado a polímeros termoplásticos.

Reciclado químico

El reciclado químico de los residuos plásticos consiste en la ruptura de la cadena del polímero para la obtención de los componentes químicos o monómeros que posteriormente son transformados en plásticos u otros productos derivados. Existen diversas técnicas de reciclado químico de residuos plásticos en función del tipo, pudiendo agruparse tal como se puede observar en la Figura 2.6 (Gomez y Gil, 1997).

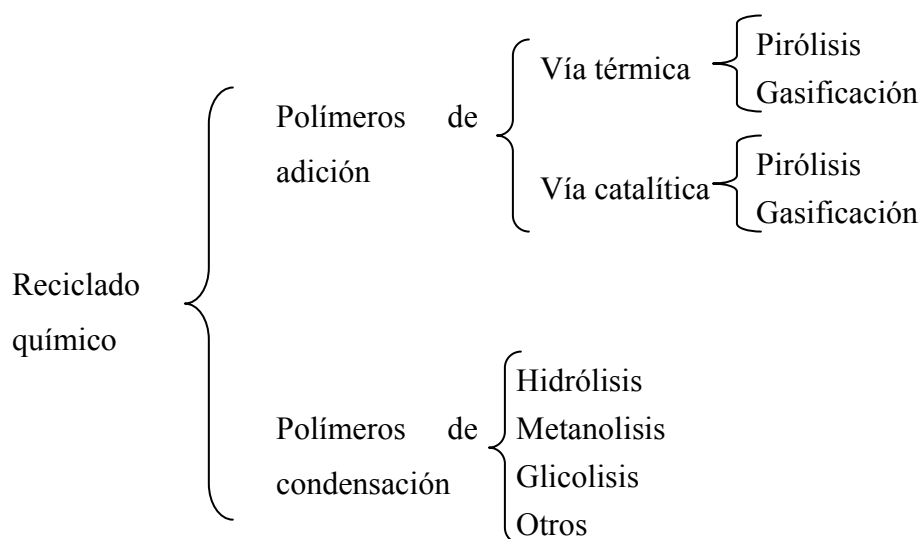


Figura 2.6. Esquema de los procesos de reciclado químico.

Las técnicas de descomposición térmica suelen emplearse en el caso de los plásticos constituidos por polímeros de adición (olefinas, vinílicos, acrílicos, etc.). Estos métodos consisten en la rotura de las cadenas poliméricas por acción de la temperatura. Los tratamientos de descomposición térmica empleados pueden ser tratamientos de pirólisis, cuando se lleva a cabo en atmósfera inerte, y/o tratamientos

de gasificación, cuando la descomposición se realiza en atmósfera oxidante. Tanto la pirólisis como la gasificación pueden llevarse a cabo vía únicamente térmica o empleando catalizadores (hidrogenación y craqueo catalítico). Los polímeros tratados por estos métodos pueden ser transformados en el correspondiente monómero, aunque, en muchos de los casos los productos de degradación abarcan un gran número de compuestos diferentes al monómero, por lo que pueden ser aprovechados como combustibles gaseosos o líquidos, así como compuestos de base para la industria petroquímica. En general el tratamiento presenta una selectividad limitada.

En el caso de los plásticos formados por polímeros de condensación (poliésteres, nylon y poliuretanos) se utilizan métodos de descomposición química, como la hidrólisis, metanólisis y glicólisis entre otros (Adrady, 2003). Mediante estos métodos se produce la disociación de los polímeros por medio del ataque de un agente químico. Así se utiliza metanol en el proceso de metanólisis, etilenglicol en de glicólisis y agua en presencia de ácidos o álcalis en la hidrólisis.

2.1.5.3. Métodos de valorización de residuos plásticos

No resulta siempre fácil establecer la frontera entre el reciclado y la valorización de un material. La valorización de residuos plásticos consiste generalmente en la obtención de productos con valor añadido a partir del plástico mediante procesos de degradación térmica catalizada o no en los que se obtiene un elevado número de productos generados en las reacciones primarias y de despolimerización, y en las reacciones secundarias y terciarias posteriores.

Uno de los procesos de degradación térmica más utilizados es la pirólisis. La pirólisis de plásticos consiste en su calentamiento a elevadas temperaturas y en atmósfera inerte, generalmente de nitrógeno, obteniéndose productos en diferentes fracciones líquidas, gaseosas y sólidas.

La idea inicial de la pirólisis de plásticos surgió en torno a la obtención del monómero base del plástico pirolizado, en base al objetivo ideal del reciclado de

plásticos. Sin embargo, actualmente se considera la pirólisis como un método de interés para la valorización de plásticos por los diferentes productos de interés químico que se pueden obtener y el aprovechamiento que ofrecen. Así los polímeros tratados pueden ser transformados en compuestos de base para la industria química y otros productos con aplicación industrial o de consumo.

Las condiciones de pirólisis influyen sensiblemente en la obtención de los diferentes productos. Son de especial relevancia la materia prima utilizada, el tipo de reactor de pirólisis, así como el tiempo de residencia y la temperatura (Cozzani y col., 1997). Los efectos de las condiciones de pirólisis en el rendimiento y la composición de los productos son más acusados en la pirólisis de plásticos que en la pirólisis de otras materias primas como es el caso de biomasa vegetal (Aguado, 1999).

Los productos generados en la pirólisis de plásticos pueden ser introducidos en diferentes unidades de proceso de refinerías de petróleo, debido a la gran similitud en la composición que las fracciones de productos obtenidos en la pirólisis de plásticos pueden presentar con las fracciones de petróleo (Aguado, 1999). En la mayoría de los casos es necesario realizar un tratamiento previo de los plásticos con el objetivo de obtener una fracción de producto adecuada para su incorporación en las corrientes de fracciones petrolíferas. La posibilidad del aprovechamiento de las fracciones de pirólisis de plásticos en unidades de refinería es muy interesante desde el punto de vista del aprovechamiento de la tecnología conocida. Sin embargo, la viabilidad económica depende en gran medida de la proximidad de los puntos de recogida de residuos plásticos a la refinería, debido a los altos costes que supone el transporte de residuos plásticos.

La fracción sólida resultante de la pirólisis de plásticos ha sido muy poco estudiada hasta el momento, debido principalmente a los bajos rendimientos obtenidos. Las condiciones más favorables en la pirólisis de polietileno para la obtención de sólido carbonoso son un elevado tiempo de residencia y una temperatura alta, debido a que en estas condiciones hay un mayor desarrollo de reacciones secundarias y terciarias de los productos de pirólisis, que conducen a un aumento del rendimiento a gases y a sólidos (Cozzani y col., 1997). La fracción

sólida está constituida fundamentalmente por carbono e hidrógeno. La fracción sólida resultante de la pirólisis de plásticos no es un producto primario como en el caso de la pirólisis de la biomasa vegetal, sino que su origen está en reacciones de craqueo y condensación en fase gas mediante mecanismos de radicales libres.

Dadas las dificultades que plantea el empleo en procesos químicos de los productos de degradación térmica, la valorización energética es otra alternativa interesante en la gestión de residuos plásticos. La valorización energética de los plásticos consiste en la recuperación de la energía que contienen bien directamente, llevando a cabo la incineración de los mismos, o bien indirectamente, aprovechando los productos generados en una pirólisis o gasificación previa.

Los plásticos, al ser compuestos hidrocarbonatos, poseen un alto poder calorífico próximo al del gas natural (Gaisán., 2002), tal y como se muestra en la Tabla 2.4. El 30 % de la energía proveniente de la incineración, tiene su origen en el 7 % de los residuos plásticos (ANAIP, 2002).

Tabla 2.4. Poder calorífico de diferentes combustibles y residuos.

Material	Poder calorífico (MJ/kg)
Poliestireno	37
Polietileno	44
Polipropileno	44
Poliamida	37
PVC	20
PET	33
Gas Natural	48
Fuel-oil	44
Hulla	29
Lignito	20
Cuero	19
Papel	17
Madera	16
Basura doméstica	8

Dentro de las tecnologías empleadas en la valorización energética de los residuos plásticos, el lecho fluidizado ha sustituido a métodos convencionales, tales hornos de parrilla y rotatorios (Saxena y Jothshi, 1994; Rehmat et al., 1995). Las condiciones bajo las que se realiza la combustión han de estar bien controladas debido a las diferentes composiciones de los aditivos incorporados en los plásticos, que pueden incluir metales pesados. Por otra parte, la presencia de PVC en la mezcla de plásticos de post-consumo hace que en los gases de combustión aparezca cloruro de hidrógeno, que en presencia de materia orgánica puede originar productos tóxicos derivados de las dioxinas y de los dibenzofuranos (Fangmark et al. 1994). Para minimizar este riesgo resulta esencial el control de la temperatura durante el proceso de combustión.

El estudio de los productos líquidos y gaseosos obtenidos durante la pirólisis de plásticos se ha llevado a cabo principalmente con finalidades energéticas (Bhaskar y col., 2004; Berrueco y col., 2002). La Figura 2.7 muestra un esquema de posible aprovechamiento energético de los productos de pirólisis de plásticos mediante una combustión de los mismos, directa o previa gasificación.

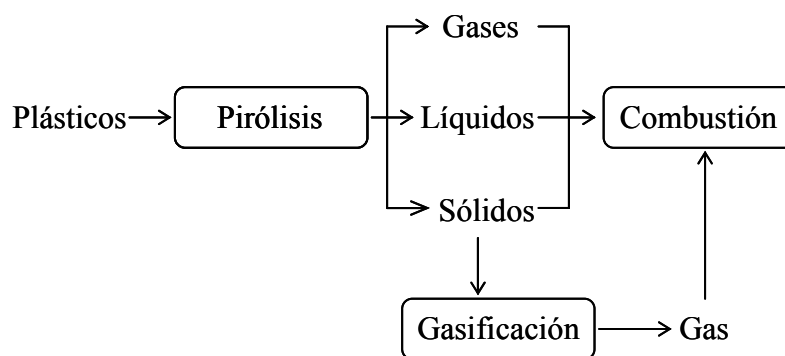


Figura 2.7. Proceso combinado de aprovechamiento energético de los productos de pirólisis de plásticos.

La fracción gaseosa resultante de la pirólisis de plásticos está muy influenciada por las condiciones empleadas en el proceso. Está formada por hidrocarburos ligeros (C_1 - C_5), resultantes del craqueo de los productos primarios de la descomposición del plástico. Los principales gases formados son alquenos, siendo el eteno y propeno los hidrocarburos gaseosos más comunes (Williams, 2006). El rendimiento de otros

gases como el hidrógeno y el metano es importante al aumentar la temperatura, ya que son productos de la aromatización y del craqueo originados en las reacciones secundarias y terciarias de la pirólisis (Cozzani y col., 1997). La fracción líquida de la pirólisis de plásticos está compuesta generalmente por hidrocarburos alifáticos de alto peso molecular (C_8 - C_{30}), cuyo peso molecular medio y distribución depende en gran medida del plástico considerado.

2.2. Pirólisis de plásticos

La pirólisis es uno de los métodos de tratamientos de residuos plásticos más utilizados como vía para su reciclado y aprovechamiento. Esta técnica ha sido objeto de numerosos estudios en los últimos años proporcionando un gran avance en el conocimiento de este campo. La pirólisis de plásticos consiste en la descomposición térmica en atmósfera inerte, generalmente de nitrógeno con el objetivo de obtener productos con valor añadido que pueden ser sólidos, líquidos o gaseosos en función del sistema y condiciones empleados.

2.2.1. Los productos de la pirólisis de plásticos

En un proceso de pirólisis se obtienen diferentes productos que se pueden agrupar en tres fracciones: gaseosa, líquida y sólida. La proporción en la que se produce cada una de estas fracciones depende de una serie de factores que influyen en el proceso de pirólisis. La distribución de productos dentro de cada una de las fracciones, que condiciona las propiedades de cada una de ellas, está también influenciada por las condiciones en las que transcurre el proceso de pirólisis (Hernández et al., 2007; Mastral et al., 2003; Berrueco et al., 2002; Mastral et al., 2002).

La fracción gaseosa de los productos de pirólisis de plásticos está formada por hidrocarburos ligeros (C_1 - C_4), formados en muchos casos por el craqueo de los productos primarios de la descomposición del plástico. Es especialmente significativa en el caso de la pirólisis de polietileno. La fracción líquida está

compuesta generalmente por hidrocarburos alifáticos de alto peso molecular (C_5 - C_{30}). Por otra parte la fracción sólida, se produce como consecuencia de las reacciones terciarias de pirólisis del plástico, involucrando a productos de pirólisis que se encuentran en fase gas (Cozzani et al., 1997). A continuación se comenta brevemente el efecto de las variables de pirólisis más importantes sobre los distintos productos obtenidos.

2.2.1.1. Influencia del tipo de reactor utilizado

El tipo de reactor utilizado en la pirólisis de plásticos es muy importante en el proceso, ya que condiciona en muchos casos los niveles de las variables que se pueden emplear y por tanto la distribución de productos obtenidos. En la bibliografía existe una gran cantidad de trabajos sobre pirólisis de materiales plásticos, tanto térmica como catalítica, donde se describen diferentes tipos de reactores. Entre los tipos de reactores más utilizados se pueden destacar los siguientes: reactor discontinuo, reactor de lecho fluidizado y reactor “spouted bed”.

Reactores discontinuos

Los reactores discontinuos se caracterizan fundamentalmente por someter a la muestra, depositada inicialmente en el reactor, a una rampa de calentamiento hasta alcanzar la temperatura deseada. Este tipo de reactor ha sido utilizado en multitud de trabajos para la degradación de muy diversos tipos de materiales, tanto el polietileno (Shah et al., 2005, Serrano et al. 2004; Ballice et al., 1998; Cozzani et al., 1997) como mezclas de diversos polímeros (Bhaskar et al., 2005; Bhaskar et al., 2004; Williams et al., 1999).

Los equipos de termogravimetría (TG) constituyen un tipo particular de este sistema de reacción. En este reactor se registra la variación del peso de la muestra inicial con el tiempo y la temperatura. Este tipo de sistemas han sido muy utilizados en la evaluación de la reactividad de numerosos materiales plásticos, tanto térmica como catalíticamente, así como para llevar a cabo diversos estudios cinéticos de

descomposición de polímeros (Na et al., 2006, Kim et al., 2005; Conesa et al., 2004; Ceamanos et al., 2002).

Otro caso particular de reactor discontinuo, en este caso de lecho fijo, es el reactor Pyroprobe, que está constituido por un horno horizontal en el cual se introduce un capilar de cuarzo que contiene la muestra a degradar (Hernández et al., 2006). El capilar se rodea de una resistencia de platino. El capilar y resistencia se introducen en un horno donde se pueden alcanzar rampas de calentamiento características de una pirólisis flash.

Los reactores discontinuos tipo tanque agitado tienen por objetivo conseguir un craqueo uniforme del material introducido mediante la homogeneización continua del medio de reacción. Este tipo de sistema ha sido utilizado para el estudio de la descomposición de diferentes polímeros con el objetivo de conseguir fundamentalmente ceras (Serrano et al., 2004), empleándose para ello diversos tipos de catalizadores. Se ha descrito el empleo de reactores tipo tanque a presión en numerosos estudios en los que la presión es un factor a tener en cuenta durante el proceso de pirólisis (Karagöz et al., 2003; Shiro et al., 2002; Karaduman et al., 2002).

Reactor de lecho fluidizado

El reactor de lecho fluidizado es muy utilizado en los procesos de degradación de polímeros debido a sus buenas características de transferencia de calor, que facilitan la consecución de un régimen isoterma. También puede destacarse la versatilidad de los equipos de lecho fluidizado para el tratamiento de mezclas de materiales plásticos. Existen numerosos trabajos en los cuales se han utilizado reactores de este tipo en el craqueo térmico y catalítico de polímeros (Hernández et al., 2007; Green et al., 2004; Mastral et al., 2003; Arena et al., 2001).

Las condiciones de operación y las dimensiones de los reactores de lecho fluidizado descritos en la bibliografía son muy diversas, pudiendo trabajar de forma continua o discontinua, alterar la atmósfera de reacción para llevar a cabo ruta pirólisis oxidativa, etc (Mastral et al., 2003). La gran versatilidad en la utilización de

estos sistemas ha provocado que hayan sido objeto de numerosas modificaciones de diseño para adaptarlos a las necesidades concretas requeridas en cada caso.

Los lechos fluidizados presentan algunas limitaciones, como son el manejo de una gran cantidad de arena u otro material inerte, ya que el proceso tiene lugar mediante la fusión y pirólisis del plástico sobre las partículas del lecho. Ello dificulta la uniformidad del proceso, ya que a pesar del movimiento de las partículas en muchos casos no se evita la aglomeración y adherencia del plástico fundido. Además, es inevitable la segregación del lecho, ya que este está compuesto de partículas de diferente tamaño, con el peligro de aparición de zonas muertas en el lecho. Finalmente, el intervalo de tiempo de residencia de los gases en el interior del reactor es muy limitado.

Con objeto de reducir las limitaciones presentadas por el lecho fluidizado se han propuesto otros tipos de reactores que dan prioridad al recubrimiento uniforme de las partículas de sólido con el plástico fundido (Arandes et al., 2004), como el reactor de lecho fluidizado con circulación interna (Milne et al., 1999) y reactor de lecho fluidizado circulante (CFB) (Berrueco et al., 2002; Mastellone et al., 2002; Arena et al., 2001).

Reactor tipo Spouted bed

El “spouted bed cónico” es otro caso particular de lecho fluido (Gaisán, 2002, Aguado, 2002; Elordi et al., 2007; Aguado et al., 2005). Este reactor ha sido diseñado con objeto de disminuir las limitaciones del reactor de lecho fluido. Se trata de un reactor cilíndrico con base cónica que presenta una elevada capacidad de transmisión de calor y de materia ya que el contacto gas-sólido se produce con entre ambas fases en contracorriente. El gas que entra por la parte inferior abre una cavidad cilíndrica denominada “spout” o zona central, en su ascenso desde la abertura de la base hacia la superficie del lecho. Parte del gas asciende por la zona anular que rodea al “spout” por la que descende el sólido. Las partículas de sólido describen un movimiento cíclico, de forma que descenden por la zona anular y son recogidas por el gas que asciende en el “spout”. Este tipo de reactor presenta una baja segregación gracias al “spout” central, en el que se rompe cualquier aglomerado

incipiente, y al movimiento de las partículas dentro del lecho, que facilita el recubrimiento uniforme de las partículas de arena con el plástico (López, 2003). Se trata de un reactor con gran versatilidad que permite el trabajo en un amplio rango de temperaturas y velocidades de gas.

2.2.1.2. Influencia de la temperatura de pirólisis

La temperatura es una de las variables más importantes del proceso de pirólisis. De forma general, en la pirólisis de polietileno a medida que aumenta la temperatura disminuye la proporción de productos líquidos, aumentando las fracciones gaseosa y sólida (Hernández et al., 2007b; Mastral et al. 2003; Berrueco et al., 2002). El aumento de la temperatura favorece las reacciones secundarias de los productos de pirólisis, aumentando la aparición de productos de menor tamaño, así como las reacciones terciarias en las que tienen lugar la condensación de productos y la deposición de sólido carbonoso (Cozzani, 1997). Pueden distinguirse tres intervalos de temperatura de pirólisis que dan lugar a distribuciones de productos marcadamente distintas.

- Entre 330 y 450 °C la fracción líquida alcanza rendimientos significativos, mientras que los compuestos gaseosos se generan en mucha menor medida.
- A temperaturas superiores a 500 °C se produce un mayor craqueo del plástico pirolizado y por tanto se obtiene un mayor rendimiento de la fracción gaseosa.
- A partir de 700 °C la fracción sólida comienza a tener un peso significativo, incluso se llega a establecer una relación directamente proporcional entre el rendimiento de la fracción gaseosa y sólida (Cozzani et al., 1997).

2.2.1.3. Influencia de la velocidad de calentamiento

La velocidad de calentamiento es un factor muy importante en la distribución de los productos obtenidos. Se pueden distinguir dos tipos de procesos extremos en función de la velocidad de calentamiento utilizada: pirólisis lenta y pirólisis flash. En una pirólisis lenta, la velocidad de calefacción es del orden de unidades o decenas de

°C/min. En la pirólisis flash se emplean velocidades de calentamiento superiores a 250 °C/s y se favorece la formación de productos líquidos y gaseosos. Además algunos autores describen otro tipo más de pirólisis, denominado pirólisis rápida y que consiste en un proceso con una velocidad de calentamiento intermedia entre la pirólisis lenta y la pirólisis flash.

2.2.1.4. Influencia del tiempo de residencia

Entre las diferentes variables que pueden influir en el proceso de pirólisis cabe destacar el tiempo de residencia en el interior del reactor de los compuestos volátiles generados. Durante este tiempo pueden tener lugar las reacciones secundarias y terciarias, modificando la distribución de productos obtenidos en la primera etapa de la descomposición del polímero.

De forma general se puede indicar que el aumento del tiempo de residencia disminuye el rendimiento a líquidos y aumenta el rendimiento a productos gaseosos y sólidos. Así, por ejemplo Hernández et al. (2006) llevaron a cabo estudios sobre la influencia del tiempo de residencia en los productos generados en la pirólisis de polietileno, llegando a la conclusión de que el aumento de tiempo de residencia provoca que las reacciones en fase gas transformen los compuestos C₄-C₇ en C₁-C₃, aumentando la proporción de gases en detrimento de la de líquidos.

Al aumentar el tiempo de residencia las reacciones en la fase gaseosa pueden, incluso dar lugar a la formación de compuestos aromáticos que conduzcan finalmente a la formación de sólidos carbonos (Cozzani, 1997).

2.2.2. Mecanismos de reacción en la pirólisis de polietileno

Los mecanismos de reacción de la pirólisis de polietileno es uno de los más estudiados debido al interés que suscita la valorización de este polímero. Está generalmente aceptado que la degradación térmica de polietileno transcurre mediante mecanismos de formación de radicales libres (Poutsma et al., 2003, Mastral et al.,

2007), que incluyen tres etapas principales: iniciación, propagación y terminación. La etapa de iniciación transcurre mediante la homólisis de enlaces C-C de la cadena principal del polímero para formar los primeros radicales. Las reacciones de propagación pueden ser de dos tipos, distinguiéndose entre las reacciones de β -escisión y las de transferencia de hidrógeno. La finalización de la reacción en cadena tiene lugar a través de la reacción de recombinación de radicales.

La Figura 2.8 muestra el esquema del mecanismo de reacción mediante la formación de radicales libres propuesto por Poutsma (2003), en el que se puede observar la complejidad del sistema, donde pueden concurrir hasta 19 reacciones radicalarias. De acuerdo con el modelo propuesto por Poustma, la etapa de iniciación ocurre a través de la homólisis de los enlaces C-C presentes en la cadena carbonosa del polímero, dando lugar a los primeros radicales (R_p^\bullet) (1a y 1b). Una vez iniciada la reacción, un camino de propagación posible es la escisión β para formar el monómero correspondiente (2), etileno en el caso del polietileno. Un segundo camino de propagación posible es la abstracción de hidrógeno de otra cadena del polímero (transferencia intermolecular o simplemente “transferencia”) generándose alcanos y un radical secundario (R_s^\bullet) (3a). Dicho radical puede sufrir una escisión β (3b) formando alquenos y regenerando un radical primario. La abstracción de hidrógeno puede tener lugar dentro de la misma cadena del polímero (intramolecular) generando un radical secundario (4a), el cual puede sufrir también una escisión β dando lugar a alquenos volátiles y un radical R_p^\bullet (4b) o a un pequeño radical alquilo (4c) que, a su vez, puede ser finalmente convertido a alcano volátil (4d). Por otra parte, el radical R_s^\bullet formado en la reacción 4a puede evolucionar siguiendo la reacción 4e. La última posibilidad de propagación considerada son rutas intramoleculares como las que se muestran en la reacción 5. La transferencia intramolecular de hidrógeno tiene lugar, principalmente a temperaturas bajas (400-450 °C), mientras que la transferencia intermolecular transcurre a temperaturas más altas. La importancia de estas reacciones aumenta con el tiempo de reacción (Mastral et al., 2007). La reacción en cadena finaliza por la combinación de radicales: entre radicales R_p^\bullet (6a-6b), cruzamiento entre radicales R_p^\bullet y R_s^\bullet (6c-6e) y entre radicales R_s^\bullet (6f-6g). Finalmente, en ocasiones se tiene en cuenta una terminación unimolecular, en la que tiene lugar la evaporación de un radical pequeño (6h).

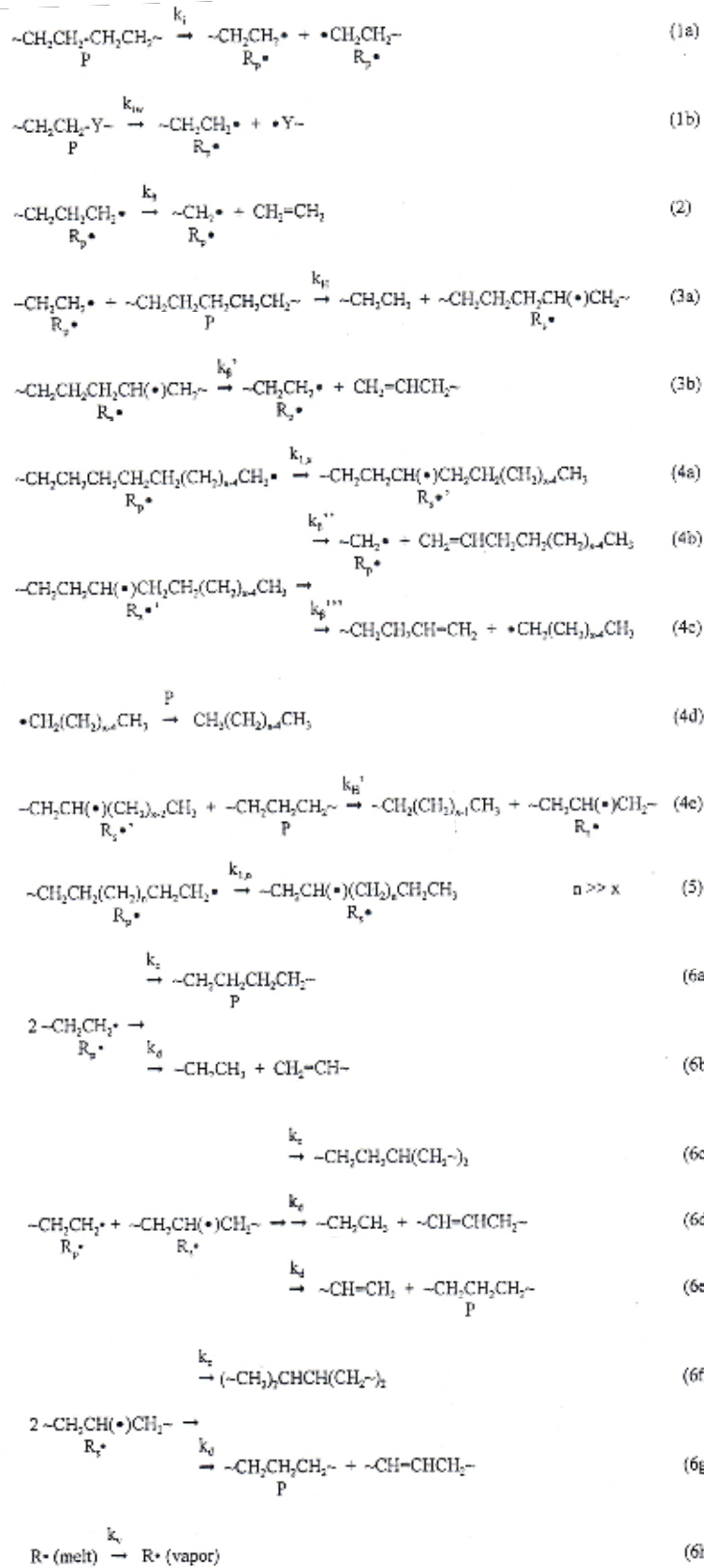


Figura 2.8. Mecanismo de degradación térmica de polietileno (Poutsma, 2003).

El mecanismo de degradación térmica del polietileno se complica aún más cuando se tienen en cuenta las reacciones de formación de compuestos aromáticos simples o poliaromáticos, para lo cual es necesario considerar algunas reacciones secundarias adicionales (Mastral y cols., 2007). Se han propuesto varios mecanismos para explicar la formación de compuestos aromáticos (Richter et al., 2000). En la mayoría de ellos se plantea una etapa inicial, que corresponde a la formación del primer anillo aromático, y una segunda etapa, en la que tiene lugar el crecimiento del primer anillo para dar lugar a compuestos poliaromáticos.

2.3. Mecanismos de formación de sólidos carbonosos

La pirólisis y/o la combustión incompleta de hidrocarburos pueden dar lugar a la formación de sólidos carbonosos. En dichas condiciones los hidrocarburos producen básicamente dos tipos de sólidos carbonosos. El primero está formado por la deposición en las paredes del sistema de reacción, y es conocido como pirocarbono o carbono pirolítico, mientras que el segundo tipo se forma en el seno de la fase gaseosa. Las partículas sólidas carbonosas generadas en la fase gaseosa pueden denominarse negro de humo (carbon black) o carbonilla (soot). Se caracterizan por ser agregados de partículas casi esféricas, con tamaños comprendidos entre 100 y 1.000 nm. La carbonilla además suele contener gran cantidad de impurezas orgánicas o inorgánicas, siendo un subproducto de procesos de combustión.

Se han propuesto varias teorías para explicar la formación de sólidos carbonosos por pirólisis o combustión de hidrocarburos, pero ningún mecanismo puede explicar la formación en todos los casos, independientemente de la naturaleza o del material de partida. A pesar de ello, se está de acuerdo en que la formación de sólidos carbonosos comprende tres etapas generales diferentes (Donet et al., 1993; Mendiara, 2006):

1. Formación de precursores gaseosos a partir del hidrocarburo inicial. Dichos precursores son los compuestos que mediante una serie de reacciones químicas darán lugar a las primeras partículas de sólido carbonoso.
2. Nucleación, que comprende el crecimiento inicial con el paso desde una estructura a nivel molecular hasta una estructura a nivel de partícula.

3. Crecimiento de las partículas inicialmente formadas, bien sea por crecimiento superficial de las partículas o por colisión entre las mismas formando partículas mayores.

Dentro de estas tres etapas de formación de sólido carbonoso, la formación de precursores es la que más atención ha recibido, por ser la etapa inicial y condicionante de las etapas sucesivas. Sin embargo, la formación de precursores es probablemente la etapa menos comprendida de todo el proceso.

2.3.1. Formación de los precursores

La formación de las partículas de sólido carbonoso es una consecuencia de un gran número de reacciones en fase gaseosa. El proceso comprende la conversión de las especies moleculares primarias, lo que incluye radicales libres e iones, en partículas relativamente grandes, con una alta relación atómica C/H. El proceso, que tiene lugar en solamente unos pocos milisegundos. La Figura 2.9 muestra un esquema del proceso.

A pesar de las numerosas teorías desarrolladas sobre los mecanismos de reacción en las primeras etapas en fase gas, sólo dos de ellas han adquirido importancia en los últimos años: la teoría iónica y la teoría de radicales libres (Egsgaard, 1996; Mendiara, 2006). La principal diferencia entre ambos mecanismos reside en las primeras etapas de reacción, a nivel molecular. Existen discrepancias sobre cual de las dos teorías, radicalaria o iónica, explica con mayor acierto la formación de los compuestos incipientes que dan lugar a los sólidos carbonosos. Algunos autores (Weilmünster et al., 1999) plantean un mecanismo intermedio entre la teoría iónica y radicalaria, en el cual proponen la coexistencia de ambos mecanismos.

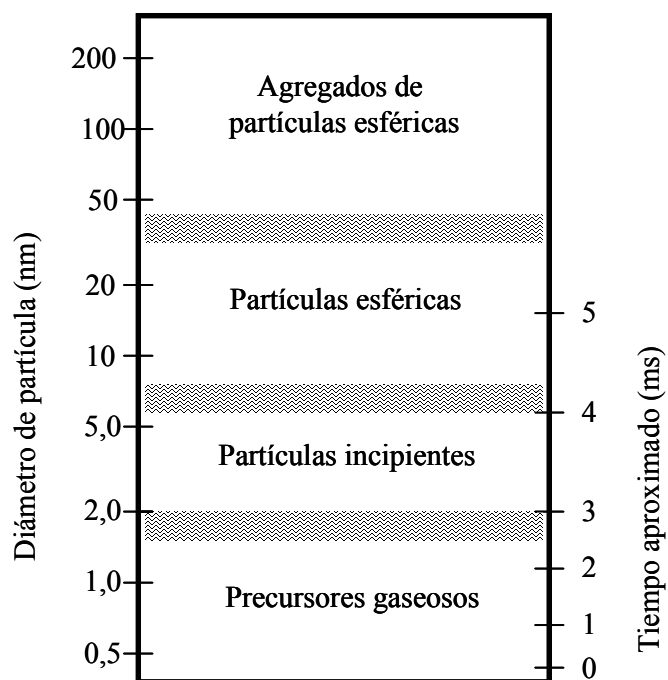
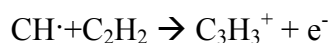


Figura 2.9. Secuencia en la formación de sólido carbonoso (adaptado de Calcote, 1981).

2.3.1.1. Teoría iónica

Según la teoría iónica, la formación del sólido carbonoso se debe al crecimiento progresivo de iones a partir del $C_3H_3^+$, mediante la adición de especies neutras, como acetileno o poliacetileno. Cada etapa de adición de una molécula durante el crecimiento iónico lleva aparejada una deshidrogenación. Así, cuando el ión positivo alcanza un tamaño adecuado, denominado tamaño crítico, se recombina con un ión negativo para dar lugar a la partícula incipiente de sólido carbonoso. Según Hirschler (1985), el ión mayoritariamente presente en la fase gaseosa durante la formación de los precursores gaseosos es el $C_3H_3^+$ producido por la siguiente reacción:



La concentración de iones $C_3H_3^+$ disminuye rápidamente durante la formación del sólido carbonoso, ya que mediante la reacción con acetileno o poliacetileno forma iones mayores, como $C_5H_3^+$, $C_7H_5^+$, $C_9H_5^+$, $C_4H_3^+$, $C_6H_3^+$,

$C_{13}H_9^+$, $C_{19}H_{11}^+$, etc. La Figura 2.10 muestra el esquema del mecanismo de reacción propuesto por Calcote (1981) donde se muestra la posible vía de formación de estos iones y la transición de los mismos a compuestos aromáticos y partículas.

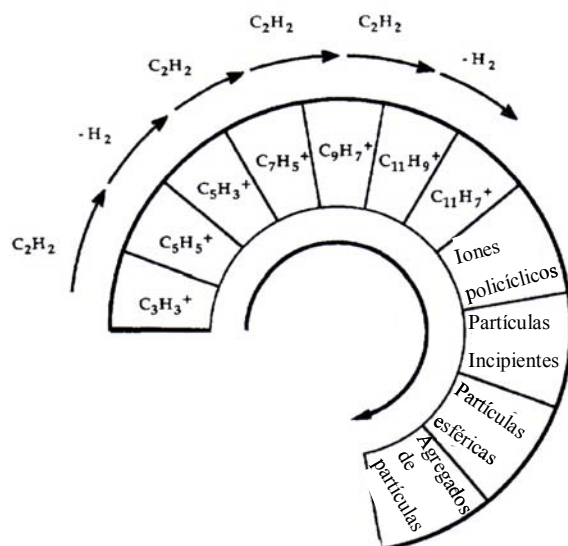


Figura 2.10. Esquema del modelo iónico de formación de sólido carbonoso (Calcote, 1981).

Los iones policíclicos $C_{13}H_9^+$, $C_{19}H_{11}^+$ son los mayoritarios (Figura 2.11), siendo capaces de reaccionar para formar estructuras aromáticas más estables. El crecimiento continuo del tamaño de estas moléculas hace incrementar la relación C/H y alcanzar propiedades de partículas, en lugar de moléculas (Donet, 1993).

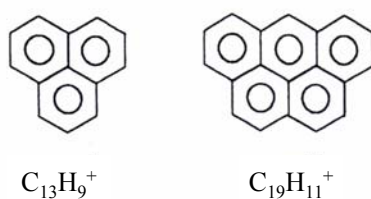


Figura 2.11. Estructura de los dos iones más abundantes (Calcote, 1981).

La teoría iónica de la formación de sólidos carbonosos fue estudiada en profundidad por Calcote (1981) quien propuso que las interacciones entre iones y moléculas normalmente son más rápidas que las de tipo molécula-molécula, o incluso que las interacciones entre radicales y moléculas, por lo que la formación de sólido carbonoso podría explicarse mejor a través de especies iónicas que a través de

radicales libres. Sin embargo, Wang et al. (1993) demostraron la existencia de barreras cinéticas y termodinámicas en el crecimiento de las especies iónicas y neutras.

2.3.1.2. Teoría de radicales libres

Según la teoría de radicales libres, cuando se pirolizan hidrocarburos se originan moléculas más pequeñas, las cuales darán lugar mediante diferentes reacciones químicas especies a compuestos aromáticos. El crecimiento molecular de las estructuras aromáticas conduce a la formación de compuestos poliaromáticos (PAHs) que finalmente dan lugar al sólido carbonoso, debido a su facilidad para adicionar bien radicales aromáticos bien compuestos alifáticos insaturados, principalmente acetileno (Bozzano et al., 2002).

La formación de la primera molécula aromática es una de las etapas limitantes en la formación de sólido carbonoso (Frenklach, 2002). Existen diversos mecanismos que explican la formación del primer anillo aromático. El llamado “mecanismo del número par de carbonos” explica la formación del primer anillo aromático mediante la adición del radical vinilo al acetileno. Existen, sin embargo dos mecanismos diferentes propuestos en función de la temperatura a la que tienen lugar. Para temperaturas bajas Cole et al. (1984), propusieron el esquema de reacción mostrado en la Figura 2.12, en el que se muestra que el acetileno reacciona con un radical vinilo para formar el radical 1,3-butadienilo. La adición de otra molécula de acetileno conduce a la formación de la molécula de benceno. A temperaturas superiores a 1.500 K Frenklach et al. (1986) propusieron una variación en el mecanismo de reacción en el cual el vinilacetileno forma el radical $n\text{-C}_4\text{H}_3$, que por adición de acetileno produce el radical fenilo.

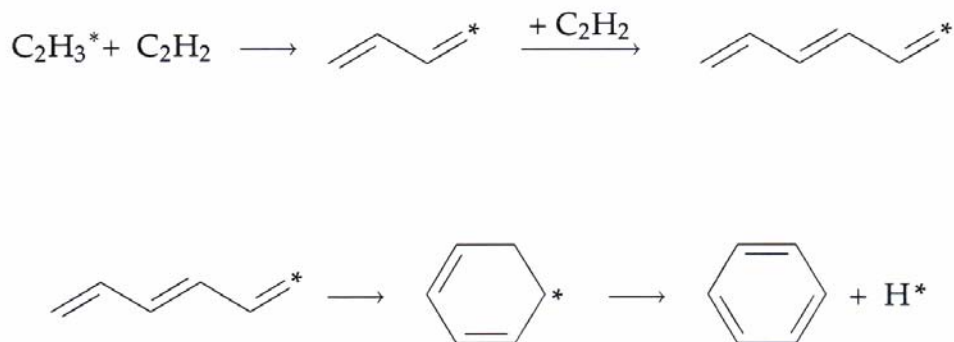


Figura 2.12. Mecanismo de formación del primer anillo aromático según ruta de número par de carbonos (Cole et al., 1984).

El “mecanismo del número impar de carbonos” se basa en la combinación de radicales propargilo, que supone la formación de compuestos intermedios hasta la formación del anillo aromático tal y como se muestra en la secuencia de la Figura 2.13 (Miller y Melius, 1986).

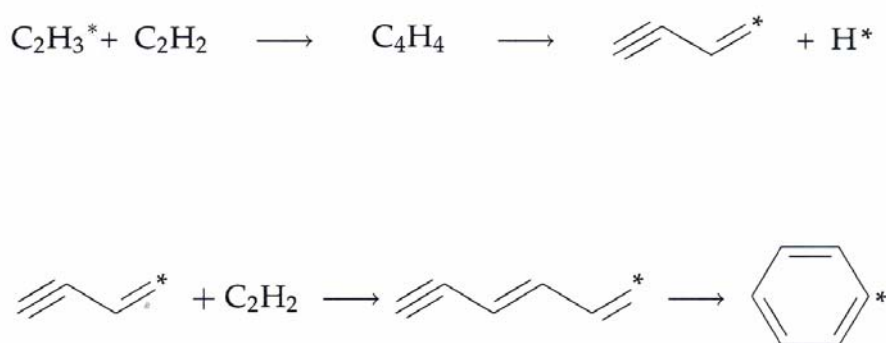


Figura 2.13. Mecanismo de formación del primer anillo aromático según ruta de número impar de carbonos.

Existen diferentes mecanismos alternativos a la formación de benceno, no obstante no hay una postura única y clara sobre cual de ellos puede ser el mecanismo dominante, puesto que existen numerosas variables que afectan en a las reacciones en fase gas durante la pirólisis de hidrocarburos, como son el tipo de hidrocarburo, el reactor, así como las condiciones de operación utilizadas. Los mecanismos planteados coinciden en que una vez formado el primer anillo, comienza el crecimiento de estructuras poliaromáticas, que puede tener lugar mediante dos

procesos, en función de la naturaleza de las especies implicadas. Estos procesos son el crecimiento por adición sucesiva de especies o por combinación de especies aromáticas. El crecimiento por adición sucesiva de especies implica la adición en cadena de especies C_2 , C_3 , C_4 e incluso C_5 a moléculas grandes de PAHs (Frenklach y Wang, 1994). Uno de los mecanismos más aceptados el HACA (H-Abstraction- C_2H_2 -Addition) que consiste en la eliminación de un átomo de hidrógeno y posterior adición de acetileno (Frenklach et al., 1985), como muestra la reacción de la Figura 2.14. Además del HACA, diferentes mecanismos propuestos para el crecimiento de aromáticos basados en los radicales metilo, propargilo y ciclopentadienilo (Melius et al., 1996). El crecimiento por combinación de especies aromáticas implica dos o mas moléculas aromáticas que se combinan para dar lugar a PAHs mayores (Colket y Seery, 1994).

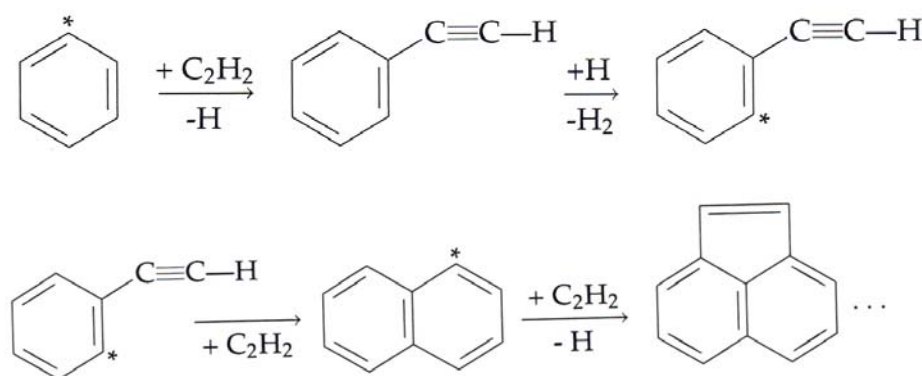


Figura 2.14. Mecanismo HACA de crecimiento de PAHs.

2.3.2. Nucleación de las partículas

La nucleación consiste en la transición de las moléculas de PAHs a partículas incipientes de sólido carbonoso, como resultado de un proceso de crecimiento químico (Frenklach et al., 1985). El proceso de nucleación puede tener lugar por dos mecanismos diferentes. El primero de ellos explica la nucleación a partir del crecimiento de las moléculas de PAHs, así autores como Richter y Howard (2000) establecen el peso molecular de los PAHs precursores de las partículas de sólido

carbonoso entre 500 y 1000 uma. El segundo modelo propuesto para explicar la nucleación considera que las moléculas de PAHs se adhieren unas a otras mediante un proceso de colisión de las mismas, dando lugar a dímeros o moléculas mayores (Frenklach, 2002).

2.3.3. Crecimiento de las partículas

Los sólidos carbonosos están formados por un gran número de partículas esféricas cuyo tamaño aumenta durante el proceso de formación y finalmente se aglomeran, dando lugar a los aglomerados de partículas de sólidos carbonosos. La densidad de aglomerados final es normalmente de 10^{16} unidades/m³ (Donet, 1993).

Independientemente del mecanismo de nucleación, el crecimiento de la partícula comprende dos procesos, que son la adición de especies carbonosas sobre la superficie de la partícula y la coalescencia de partículas pequeñas para dar lugar a partículas mayores. Se considera que la coalescencia de partículas tiene lugar cuando la partícula de carbón ha alcanzado cierto desarrollo. Algunos autores han propuesto ecuaciones para describir este crecimiento con el tiempo (Frenklach, 2002).

2.3.3.1. Crecimiento superficial

Aunque el proceso de nucleación es el más importante en la formación de sólido carbonoso, sólo el 10 % de la masa se produce en esa primera etapa, mientras que el 90 % de la masa formada restante es el resultado de crecimiento superficial.

El crecimiento superficial de las partículas de sólido carbonoso se debe a la incorporación a la misma de especies tales como hidrocarburos gaseosos o pequeños núcleos de partículas presentes en el medio. Las especies gaseosas implicadas en el crecimiento superficial pueden ser bien hidrocarburos de bajo peso molecular, especialmente acetileno, bien hidrocarburos aromáticos. Los mecanismos de reacción de crecimiento superficial son diferentes dependiendo de la especie carbonosa que se adicione. El mecanismo predominante durante el crecimiento de las partículas está

fuertemente condicionado por las condiciones de pirólisis en las que se desarrollen. Así para altas temperaturas y tiempos de residencia tiene lugar el crecimiento superficial mediante la adición de hidrocarburos gaseosos de bajo peso molecular, en particular acetileno y para temperaturas bajas y tiempos de residencia cortos predomina el mecanismo de crecimiento a través de hidrocarburos aromáticos (Dong et al., 2002; Norinaga et al., 2003; Vander Wal et al. 2004).

El incremento en la fracción volumétrica (f_v) de sólido carbonoso durante el crecimiento superficial ha sido descrito por la siguiente expresión (Donet 1993):

$$\frac{d(f_v)}{dt} = K_E (f_v^* - f_v)$$

donde K_E es una constante

f_v^* es un valor empírico que se puede identificar con el agotamiento del crecimiento de la partícula.

La Figura 2.15 muestra un esquema, realizado a partir de estudios de microscopia electrónica en la que se puede apreciar la forma en la que tiene lugar el crecimiento superficial de las partículas de sólido carbonoso (Lahaye, 1990). Se puede observar un crecimiento superficial individual en cada una de las partículas de sólido carbonoso, así como un posterior crecimiento superficial de los agregados, el cual es responsable de la alta estabilidad de los mismos, ya que las partículas están unidas no por enlaces débiles, sino por una capa continua de sólido carbonoso depositado.

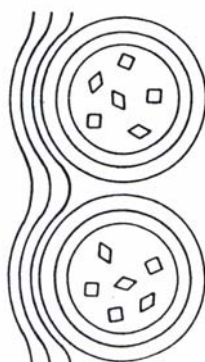


Figura 2.15. Esquema de un agregado de sólido carbonoso (Lahaye, 1990).

2.3.3.2. Coagulación de partículas

El mecanismo de coagulación consiste en la colisión de las partículas de sólido carbonoso previamente formadas, dando lugar a partículas de mayor tamaño. Se pueden distinguir dos tipos de coagulaciones: aquellas en las que las partículas chocan y se unen para formar una partícula mayor (coalescencia) y aquellas en las que las partículas se unen manteniendo su entidad individual (aglomeración). En la coalescencia están implicadas partículas muy pequeñas (decenas de nanómetros), mientras que en la aglomeración las partículas implicadas son mayores y tienden a formar cadenas. La Figura 2.16, muestra un ejemplo de simulación del crecimiento de las partículas de sólido carbonoso, según el modelo planteado por Morgan et al. (2007).

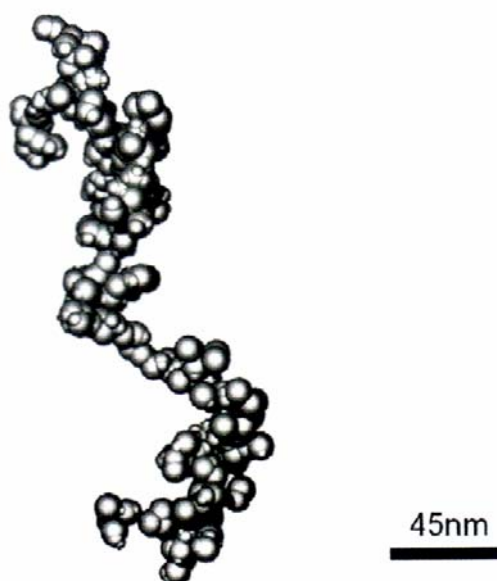


Figura 2.16. Modelo de partícula de sólido carbonoso (Morgan, 2007).

2.4. Estructura de los sólidos carbonosos y proceso de grafitización

2.4.1. Formas alotrópicas y estructuras del carbón

Todos los sólidos carbonosos están compuestos mayoritariamente de átomos de carbono. El carbono es un elemento en la naturaleza de número atómico 6 y masa atómica 12 uma. Este elemento existe en tres formas alotrópicas estructuradas: diamante, grafito y posiblemente carbino. Sin embargo la forma más abundante de sólido carbonoso es la heterogénea y estructuralmente menos ordenada (carbón mineral, coque y char), que es más abundante que la grafitica, y ésta mas abundante que el diamante. El átomo de carbono tiene seis electrones, los cuales en la última capa están configurados $1s^2 2s^2 2p^2$, lo que permite que los orbitales atómicos de los átomos de carbono puedan presentar hibridaciones del tipo sp , sp^2 y sp^3 . Sin embargo, dependiendo de la organización que presenten los átomos de carbono, los sólidos carbonosos pueden ser muy diferentes unos de otros. Las estructuras a las que dan lugar las diversas combinaciones de átomos de carbono pueden llegar a ser muy numerosas. En consecuencia, existen una gran variedad de materiales carbonosos (Marsh, 1986). La tabla Tabla 2.5 resume la relación existente entre los tipos de enlace, la estereoquímica y las estructuras del carbono (Tascón, 2007).

Tabla 2.5. Relación entre hibridación, estereoquímica y estructuras del carbono.

Tipo de hibridación	Estereoquímica	Estructuras
sp	Lineal	Carbinos
sp^2	Trigonal plana	Grafito hexagonal Grafito romboédrico
sp^3	Tetraédrica	Diamante Lonsdaleíta

Cuando se combinan átomos de carbono con hibridación sp dan lugar a cadenas de átomos en las que cada átomo de carbono está unido a otro átomo de carbono por un enlace tripe y a un segundo átomo de carbono por un enlace sencillo (Figura 2.17). Este tipo de estructuras constituyen una forma alotrópica del carbono

poco común: los carbinos, que pueden presentar una estructura lineal o cíclica según se muestra en la Figura 2.18.

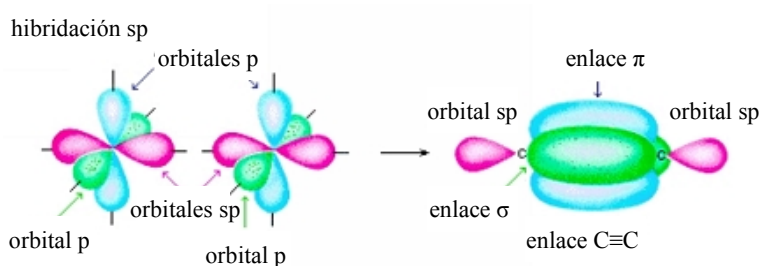


Figura 2.17. Esquema de la hibridación sp del carbono (Ouellette, 1998).

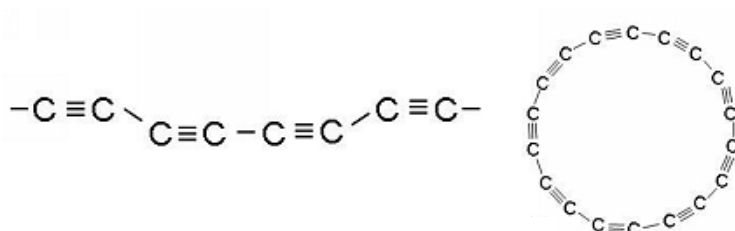


Figura 2.18. Estructura de las dos formas de carbino.

En la combinación de átomos de carbono con hibridación sp^2 (Figura 2.19), cada átomo de carbono se une a otros 3 en una estructura plana dando lugar a la forma alotrópica del grafito. El grafito está compuesto por láminas de anillos aromáticos paralelas entre sí. Cada átomo de carbono dentro de un mismo plano está unido por enlaces químicos covalentes entre orbitales híbridos sp^2 , cuya distancia es de 0,142 nm. Los enlaces entre las láminas paralelas tienen lugar mediante fuerzas de Van der Waals, presentando una distancia interplanar de 0,335 nm. Dependiendo del apilamiento de las láminas existen dos formas alotrópicas diferentes: el grafito hexagonal, que es la forma termodinámicamente más estable, en la que la secuencia de apilamiento de las láminas es ABAB; y el grafito romboédrico, que es una forma termodinámicamente inestable, y mucho menos abundante, con una secuencia de apilamiento ABCABC (Figura 2.20). La estructura romboédrica se transforma irreversiblemente en hexagonal a temperaturas superiores a 1600 K, por lo que no puede estar presente en los grafitos sintéticos obtenidos por tratamiento térmico.

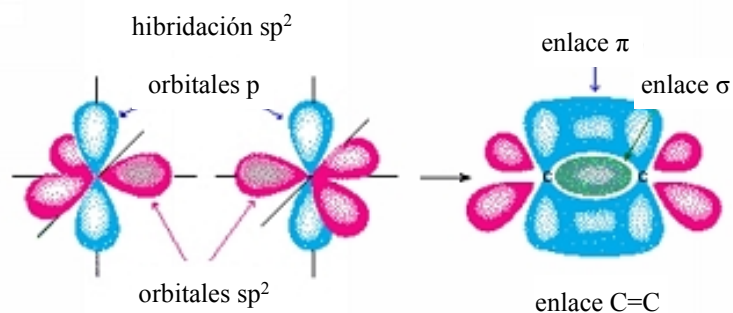


Figura 2.19 Esquema de la hibridación sp^2 del carbono (Ouellette, 1998).

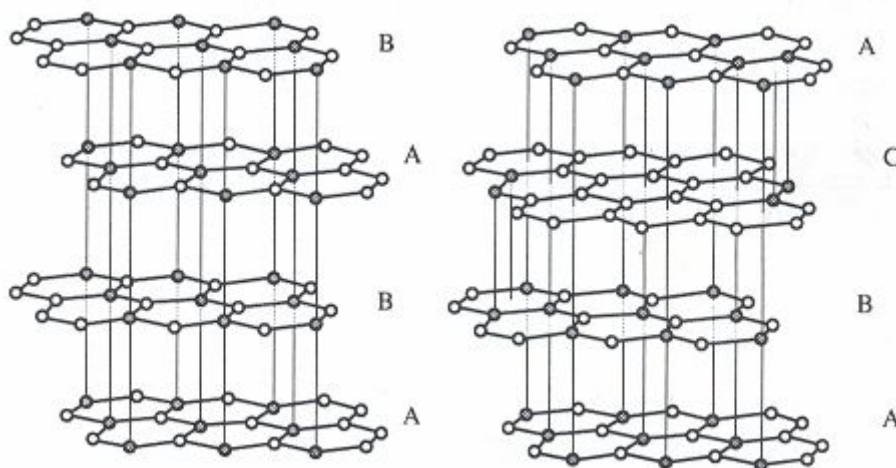


Figura 2.20. Estructura del grafito hexagonal (derecha) y romboédrico (izquierda)

(Rodríguez-Reinoso, 1986).

La hibridación sp^3 entre los átomos de carbono conlleva la unión de cada uno de ellos a otros cuatro formando una estructura tridimensional que da lugar a la forma alotrópica del diamante (Figura 2.21). El diamante cúbico es la estructura más habitual de esta forma alotrópica (Figura 2.6). Existe otra estructura de átomos de carbono también con hibridación sp^3 , denominada lonsdaleita, constituida por tetraedros ensamblados entre sí en una red hexagonal tipo wurtzita. La lonsdaleita es muy poco frecuente en la naturaleza, se ha encontrado en algunos meteoritos y puede ser preparada a partir del grafito por aplicación de presión.

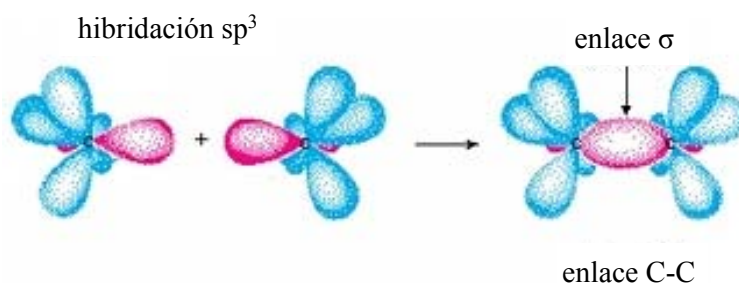


Figura 2.21 Esquema de la hibridación sp^3 del carbono (Ouellette, 1998).

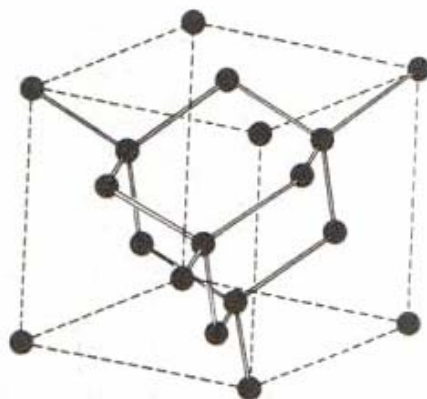


Figura 2.22. Estructura cristalina del diamante (Spain, 1981).

Una forma alotrópica del carbono en la cual los átomos de carbono presentan una hibridación intermedia entre la sp^2 y la sp^3 es el fullereno. Este tipo de hibridación hace posible que los átomos de carbono puedan combinarse formando hexágonos y pentágonos en estructuras tridimensionales cerradas. El fullereno más común es el C_{60} (de 60 átomos de carbono), aunque también se han descrito otros fullerenos: C_{76} ,... C_{100} , etc (Haddon et al., 1993). Los nanotubos de carbono presentan también estas hibridaciones intermedias y pueden considerarse como láminas de grafito enrolladas en forma de tubos. Los nanotubos pueden ser abiertos o cerrados en sus extremos, en cuyo caso la estructura que cierra el nanotubo es similar a la mitad de un fullereno. Los nanotubos también pueden tener una sola capa o varias capas concéntricas. La nanoespuma de carbono está considerada también como una forma alotrópica del carbono, en la que los átomos de carbono presentan este tipo de hibridación intermedia. En esta forma alotrópica los átomos de carbono se combinan

en hexágonos y heptágonos, dando lugar, al contrario de los fullerenos, a una curvatura inversa (Tascón, 2007).

El conjunto de materiales de carbono que presentan mezclas de los tres tipos de hibridación incluye numerosos materiales de interés práctico que, exceptuando casos puntuales, presentan una porción mayoritaria de átomos de carbono en hibridación sp^2 (Tascón, 2007). Por ello, es frecuente considerar la mayor parte de sólidos carbonosos (carbón activado, carbón pirolítico, coque, fibras de carbono, negros de carbono...) relacionadas con la estructura del grafito, que se toma como referencia del máximo grado de perfección estructural. Así se ha establecido como criterio para poder considerar un material de carbono como grafito o material grafitico que las capas de grafenos de dicho material se dispongan paralelamente unos a otros en una red cristalina tridimensional.

Los sólidos carbonosos se pueden clasificar en grafiticos y no grafiticos según que la estructura en capas que presenten esté más o menos ordenada. Así, según el Comité Internacional para la Caracterización y Terminología del Carbono, se denomina carbono grafitico a toda aquella sustancia formada por el elemento carbono en la forma alotrópica del grafito, independientemente de la presencia de defectos estructurales, y se denomina carbono no grafitico a las sustancias que consisten principalmente en carbono ordenado en capas, pero que no presentan un orden cristalográfico medible en la dirección c , aparte del hecho de que pequeños grupos de láminas sean más o menos paralelas

Por otro lado, los sólidos carbonosos se pueden clasificar en grafitizables y no grafitizables. Franklin (1951) propuso dos grupos de sólidos carbonosos: uno, los sólidos grafitizables, que contienen un conjunto de unidades turbostráticas orientadas de modo aproximadamente paralelo entre sí (pre-grafítico), y otro, los no grafitizables, con unidades dispuestas de modo aleatorio, encontrándose unidas unas con otras por especies de carbono desordenado. Los sólidos carbonosos grafitizables son aquellos no grafiticos que pueden transformarse en carbono grafitico mediante un tratamiento térmico de grafitización. Los sólidos carbonosos no grafitizables son aquellos no grafiticos que no se puede transformar en sólidos carbonosos grafiticos mediante un simple tratamiento térmico a temperaturas de hasta 3000 °C a presión

atmosféricas o presiones inferiores a la atmosférica. La Figura 2.23 muestra un esquema con las estructuras de los carbones grafitizables y no grafitizables (Smisek y Cerny, 1970).

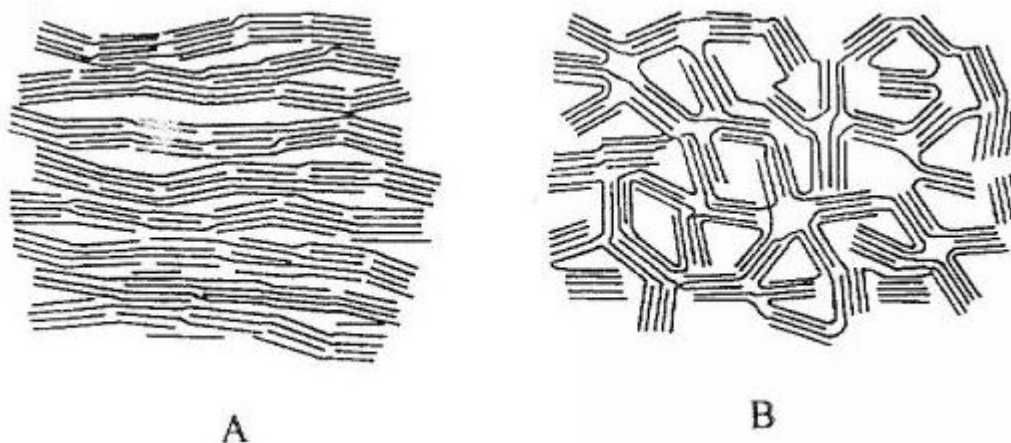


Figura 2.23. Esquema de la estructura del carbón grafitizable (A) y no grafitizable (B).

Atendiendo a la forma en la que se estructuran los grupos de láminas grafiticas existen una gran variedad de tipos de sólidos carbonosos que pueden ir desde el grafito, con una simetría plana y altamente orientado, hasta el carbón activado, en el cual los planos basales son de pequeño tamaño y los apilamientos de estos apenas alcanzan unos pocos planos. Los negros de humo presentan unidades cristalinas grafiticas ordenadas en forma concéntrica, mientras que las fibras de carbón pueden ser de varios tipos, dependiendo de la forma de ordenamiento de los planos grafiticos. La Figura 2.24 muestra un esquema de las diferentes estructuras que pueden presentar los sólidos carbonosos desde la escala subatómica hasta la escala micrométrica.

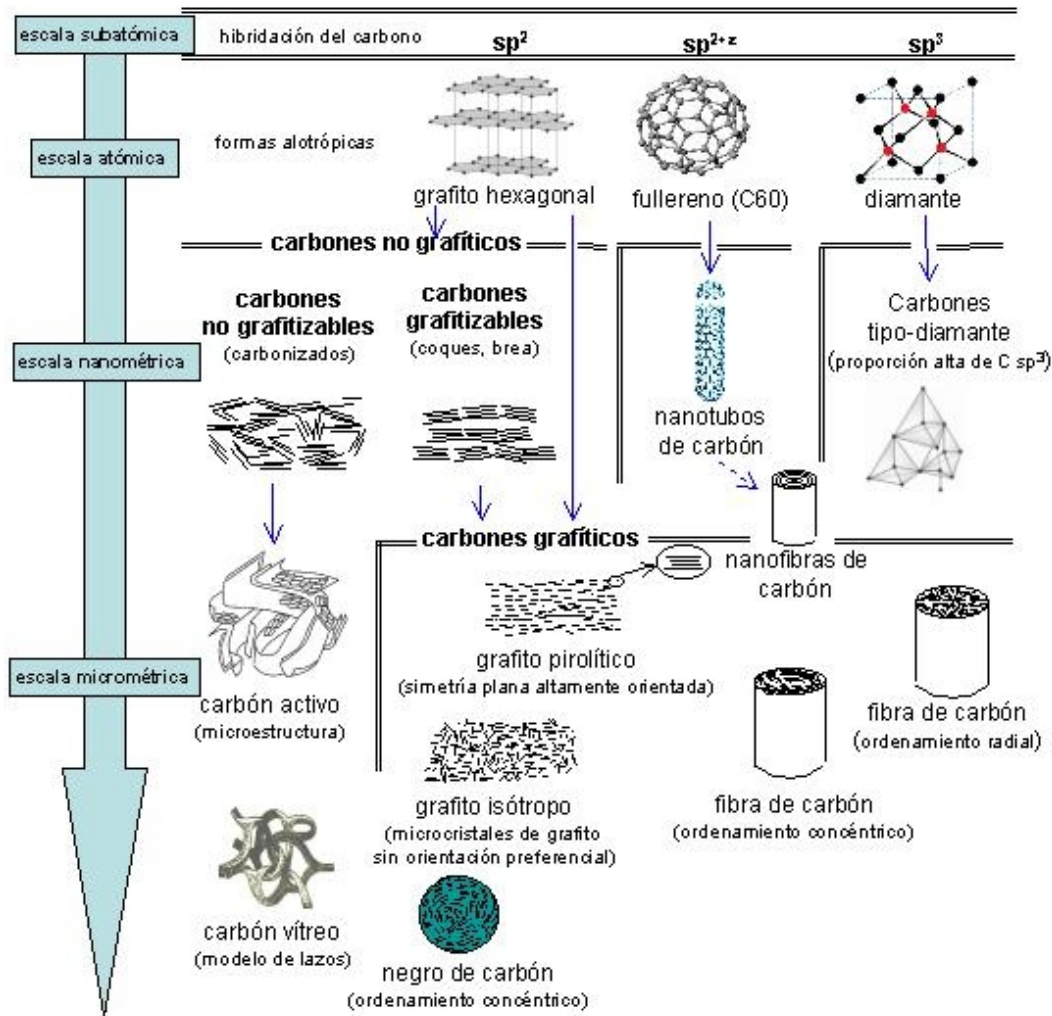


Figura 2.24. Sólidos carbonosos y sus diferentes estructuras microscópicas.

2.4.2. Grafitización

La grafitización es el proceso de conversión de una estructura menos ordenada en otra mucho más ordenada mediante tratamiento térmico. La primera determinación de la estructura hexagonal del grafito fue llevada a cabo por Bernal en 1924, y especialmente después de 1941, se estudió la estructura de numerosos materiales carbonosos y su evolución durante la grafitización. Sin embargo, ha sido en los últimos años cuando el estudio del mecanismo de formación de estructuras gráficas ha tomado especial relevancia. El nitrógeno y el oxígeno contenidos en los sólidos carbonosos de partida se desprenden a temperaturas alrededor de los 1000 °C y el H_2

a alrededor de 1.200°C. Para temperaturas de grafitización superiores a 1200°C las redes de anillos aromáticos crecen y se apilan en relación unos de otros formando cristales turbostráticos (Figura 2.25). A medida que aumenta la temperatura, los cristales adyacentes se inclinan unos respecto de otros, aumentando el tamaño medio de diámetro cristalino (L_a) desde 0,004 μm hasta más de 1 μm (Spain, 1981).

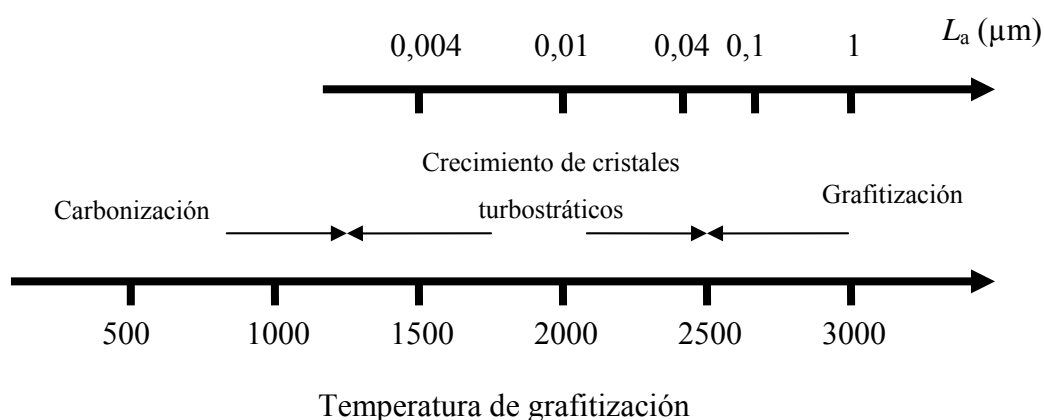


Figura 2.25. Esquema del proceso de grafitización mediante la evolución de L_a (Spain, 1981).

El proceso de grafitización transcurre por diferentes fases según la temperatura alcanzada en cada una de ellas (Marchand, 1986; Marsh, 1986). La Figura 2.26 muestra la representación esquemática de los cambios estructurales que tienen lugar en el sólido carbonoso durante el proceso de grafitización.

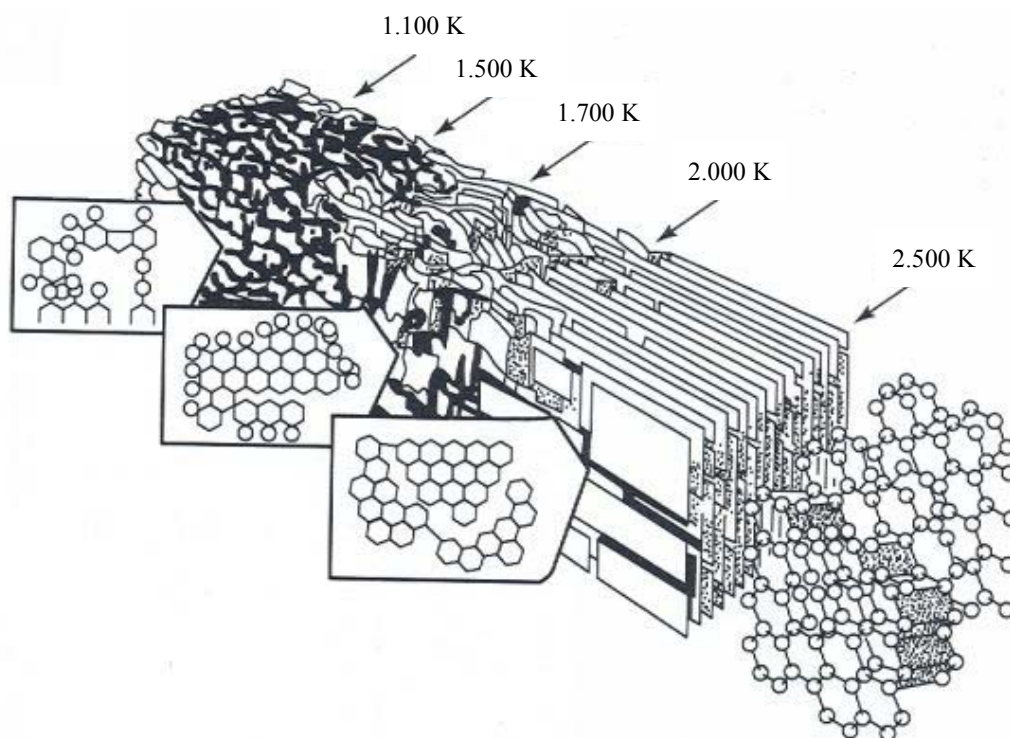


Figura 2.26. Esquema de las etapas en el proceso de grafitización (Marzec, 1983).

El proceso de grafitización se puede dividir en 5 etapas atendiendo a los cambios estructurales sufridos en cada una de ellas hasta conseguir el orden estructural tridimensional del grafito:

- Para temperaturas de grafitización menores de 1.500 K existe un alineamiento casi paralelo de las moléculas, aunque la estructura de cada capa hexagonal es poco regular, existiendo muchos huecos, así como hidrógeno quimisorbido. Hasta dicha temperatura los sólidos carbonosos presentan una alta proporción de heteroátomos y enlaces C-C no aromáticos. La estructura se caracteriza por la presencia de “unidades estructurales” cuyas moléculas están constituidas por menos de 10-12 anillos aromáticos condensados cuyo tamaño está alrededor de 8-10 Å y se encuentran apilados en dos o tres niveles. No hay una organización general de las unidades estructurales, excepto una posible orientación preferencial, normalmente local, que en algunas ocasiones puede extenderse en mayor o menor medida a todo el sólido carbonoso.

- Cuando la temperatura de grafitización aumenta hasta valores entre 1.500 y 1.700 K, se produce un crecimiento lateral de las moléculas aromáticas con una progresión hacia la formación de una capa gráfica, dando lugar a un alineamiento casi paralelo de las capas de grafeno.
- Para temperaturas de grafitización entre 1.700 y 2.000 K, continúa el crecimiento lateral de las moléculas acabando en una interacción entre capas (alineamiento en zig-zag). Existen ya muy pocos heteroátomos presentes en el sólido, y la mayoría de ellos están, probablemente, unidos en los extremos laterales de las moléculas aromáticas. Las unidades estructurales son capaces de orientarse unas respecto de las otras de forma paralela y constituir estructuras en forma de planos apilados. Sin embargo, estos apilamientos están plegados y son muy irregulares debido a que están constituidos por unidades ligeramente diferentes en cuanto a forma y diámetro. La altura que puede alcanzar el apilamiento está también limitada debido a la existencia de algunas unidades estructurales desorientadas (Figura 2.27).
- Cuando la temperatura de grafitización aumenta hasta valores entre 2.000 y 2.500 K, se produce una pérdida progresiva de la disposición en zig-zag para dar lugar a una capa de estructura plana. El crecimiento en dos dimensiones de los grupos aromáticos es el resultado de la eliminación continua de varios defectos presentes en el sólido (heteroátomos, enlaces sp^3 , giros y dislocaciones, etc.) localizados en la periferia de las unidades estructurales. La eliminación de estos defectos permite la coalescencia de los grupos de columnas adyacentes, las cuales constituyen un gran número de planos paralelos de anillos aromáticos ligeramente ondulados. La continua eliminación de defectos permite la unión progresiva de los extremos de las unidades estructurales para formar una estructura en dos dimensiones de capas gráficas paralelas y rígidas.
- Finalmente, a temperaturas superiores a 2.500 K, los planos se reajustan para adquirir la estructura tridimensional del grafito (ABAB). Dicho paso final consiste en el alineamiento de las capas gráficas y da lugar al ordenamiento

de todos los pilares de grafeno, favorecido por el hecho de que apenas quedan defectos en el sólido carbonoso que limiten el ordenamiento.

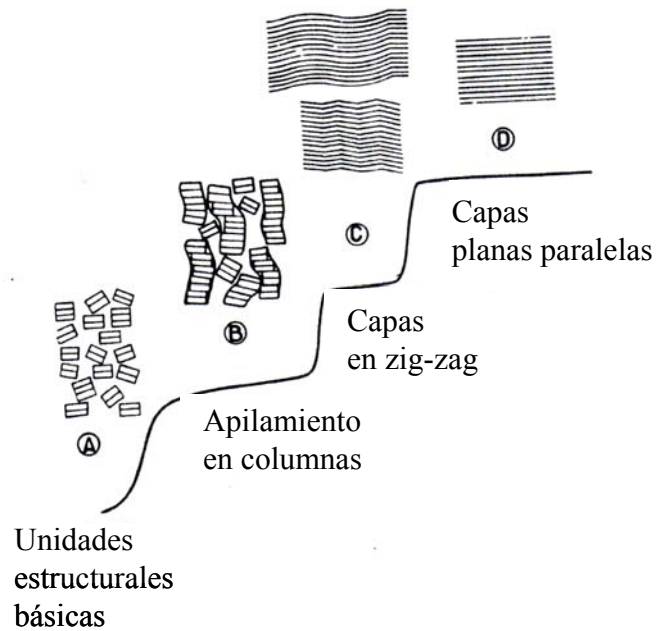


Figura 2.27. Esquema de la formación de las estructuras gráficas a partir de las unidades esturturales (Oberlin et al., 1984).

3. MATERIALES, INSTALACIÓN EXPERIMENTAL Y METODOLOGÍA

3. MATERIALES, INSTALACIÓN EXPERIMENTAL Y METODOLOGÍA

3.1. Materiales

El polietileno de baja densidad (LDPE) ha sido el material principal utilizado en el estudio de la obtención de sólidos carbonosos por pirólisis. En los estudios de copirólisis se utilizaron otros materiales como lignina, poliestireno y PET, así como diferentes aditivos químicos, cuyas características se detallan a continuación.

3.1.1. Polietileno de baja densidad (LDPE)

El polietileno de baja densidad, fue suministrado por la empresa Dow Chemical en forma de granza de 4 mm de diámetro, cuyas propiedades se muestran en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Propiedades físicas del LDPE empleado.

Propiedades Físicas	Valor	Unidades	Método
Densidad	0,921	g/cm ³	ASTM D-792
Índice de fluidez, 190 °C/2,16 Kg	0,25	g/10 min	ISO 1133
Punto de reblandecimiento	96	°C	ASTM D-1525

La utilización del LDPE en los ensayos requirió su preparación con el fin de obtener el tamaño de partícula adecuado para realizar los experimentos. La preparación consistió en una molienda criogénica y un posterior tamizado del producto. La molienda criogénica del LDPE se llevó a cabo utilizando un molino de cuchillas (IKA Labortechnik) y usando nitrógeno líquido como agente criogénico para aumentar la fragilidad del LDPE. En el tamizado se emplearon tamices de acero inoxidable fabricado por la empresa Filtra vibración S.L., según norma ASTM, con paso de luz de 2,80, 2,00 y 1,00 mm. Una vez tamizado el producto, se seleccionó el corte de tamaño de partícula entre 2,00-2,80 mm para realizar los ensayos.

3.1.2. Otros materiales y aditivos

La lignina utilizada en la copirólisis de LDPE fue suministrada por la empresa Lignotech Ibérica. Se trata de lignina kraft, cuyas especificaciones se muestran en la Tabla 3.2. El poliestireno utilizado en la copirólisis de LDPE con las propiedades que se muestran en la Tabla 3.3, fue suministrado por la empresa Dow Chemical, en granza de 2 mm de diámetro. El polietilentereftalato (PET) empleado en los ensayos de copirólisis fue PET residual procedente de botellas de agua mineral. Los compuestos químicos utilizados como aditivos en la pirólisis de LDPE se recogen en la Tabla 3.4 corresponden todos ellos a productos de alta pureza de la casa Panreac.

El grafito sintético G20 fue suministrado por Sigma-Aldrich en forma de polvo con tamaño de partícula inferior a 20 μm . Asimismo, el grafito sintético G0.1 fue suministrado por Fluka en forma de polvo con tamaño de partícula inferior a 0,1 mm.

Tabla 3.2. Especificaciones de la lignina kraft utilizada en la copirólisis de LDPE.

Propiedad	Valor	Unidades
Concentración	89,0	(%, p)
pH (solución al 10%)	11,0	
Sodio	9,0	(%, p)
Densidad	600	(Kg/m ³)
Azufre total	2,0	(%, p)

Tabla 3.3. Propiedades físicas del poliestireno utilizado en la copirólisis de LDPE.

Propiedades Físicas	Unidades	Método	Valor
Densidad	Kg/m ³	ASTM D-792	1050
Índice de fluidez, 190 °C/2,16 Kg	g/10 min	ISO 1133	10,5
Punto de reblandecimiento	°C	ASTM D-1525	93

Tabla 3.4. Aditivos empleados en la pirólisis de LDPE.

Compuesto	Pureza mínima (%)
$\text{Cl}_3\text{Fe} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	97
KCl	98
H_3PO_4	85
H_3BO_3	99
K_2CO_3	99
KOH	90
NaOH	98
Na_2CO_3	99
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	95
ZnCl_2	97

En la pirólisis de LDPE se utilizó nitrógeno como gas inertizante del sistema, que permite desplazar el aire del interior del reactor previamente a que tenga lugar la pirólisis, así como mantener la atmósfera durante los ensayos. En los ensayos de tratamiento a alta temperatura de los sólidos carbonosos se utilizó argón como gas para mantener una atmósfera inerte en el interior del reactor. Los ensayos de oxidación térmica programada se llevaron a cabo en atmósfera de oxígeno. Las características de estos gases se encuentran recogidas en la Tabla 3.5. Los ensayos termogravimétricos fueron realizados en atmósfera de aire, para lo cual se utilizó aire atmosférico suministrado mediante un compresor y convenientemente filtrado.

Tabla 3.5. Gases empleados.

Gas	Suministrador	Pureza
Nitrógeno	Praxair	99,9990
Argón	GT & S	99,9990
Oxígeno	GT & S	99,9990

3.2. Instalación experimental y metodología

3.2.1. Sistemas experimentales de pirólisis

La formación de sólidos carbonosos por pirólisis de LDPE está muy influenciada por las condiciones en las que se lleva a cabo dicho proceso, las cuales vienen condicionadas en buena parte por el sistema experimental utilizado. En este trabajo se realizaron experimentos en tres sistemas de pirólisis diferentes:

- Reactor discontinuo con calentamiento lento (RDL).
- Reactor discontinuo con calentamiento rápido (RDR).
- Reactor semicontinuo con calentamiento rápido (RSR).

El diseño de cada uno de los tres sistemas permite diferenciarlos principalmente por la forma de calentamiento y el sistema de alimentación de LDPE a la zona de reacción. El calentamiento del LDPE es lento en el caso del reactor RDL, que se calienta siguiendo una rampa de temperatura programada. En el caso de los reactores RDR y RSR el calentamiento rápido del LDPE se consigue introduciendo la muestra de LDPE directamente en la zona de reacción, que se encuentra a la temperatura de pirólisis de cada ensayo.

La alimentación del LDPE a la zona de reacción constituye otra diferencia importante entre los sistemas estudiados. Ésta se puede realizar en una sola vez y al inicio del ensayo, como es el caso de los reactores RDL y RDR, o de forma continua, en pequeñas cantidades a lo largo del experimento de pirólisis.

Los rendimientos de pirólisis a sólidos carbonosos en cada uno de los sistemas experimentales se calcularon a partir del peso inicial y final de la muestra según:

$$\eta(\%) = \frac{M_{SC}}{M_{LDPE}} \times 100 \quad [3.1]$$

donde: η es el rendimiento de pirólisis a sólido carbonoso (%).

M_{SC} la cantidad de sólido carbonoso recogida después de la pirólisis (g)

M_{LDPE} es la cantidad de LDPE alimentada al reactor (g).

3.2.1.1. Reactor discontinuo con calentamiento lento

El reactor discontinuo con calentamiento lento (RDL) se utilizó para estudiar la pirólisis de LDPE, así como la copirólisis con otros materiales. El equipo es comercializado por la casa Nabertherm, modelo R 100/750/12. El RDL consta de un cuerpo de reactor cerámico de 107 cm de longitud y 9 cm de diámetro (Figura 3.1). El cuerpo del reactor se encuentra dentro de un horno de 3,6 kW de potencia, que proporciona una temperatura máxima de 1.200 °C. El reactor posee un sistema de control de temperatura y programación de la rampa de calentamiento. El equipo está dotado con una línea de nitrógeno para desplazar el aire del interior del sistema y garantizar la atmósfera inerte durante los ensayos de pirólisis. El caudal de nitrógeno utilizado se mantuvo en todos los experimentos en 50 NmL/min.

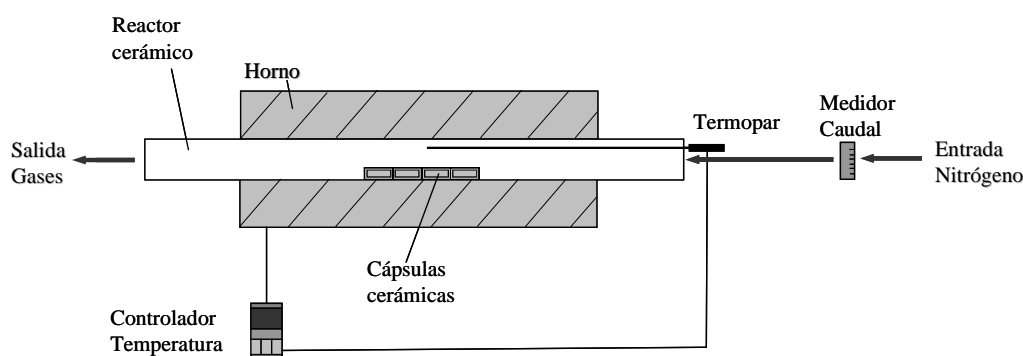


Figura 3.1. Esquema del reactor discontinuo horizontal con rampa de calentamiento.

Los ensayos en el RDL se llevaron a cabo con 2 g de muestra de LDPE. La muestra de LDPE se deposita en una cápsula cerámica de 4x2 cm, la cual se soporta sobre una bandeja de acero inoxidable que permite situar hasta tres cápsulas cerámicas en el interior del reactor. Una vez cerrado el sistema, se purga el interior con nitrógeno y se procede a programar la rampa de temperatura deseada, así como la temperatura final del ensayo. Una vez completado el experimento, el sistema se enfría en atmósfera inerte hasta alcanzar la temperatura ambiente y se recoge el sólido de las cápsulas cerámicas para proceder a su análisis.

La pirólisis de LDPE en el reactor RDL se llevó a cabo en experimentos con temperaturas finales de 600, 700 y 850 °C y con rampas de calentamiento de 2, 10 y 30 °C/min. La copirólisis de LDPE y la pirólisis en presencia de aditivos en el RDL se realizó en las condiciones que se muestran en la Tabla 3.6. Se emplearon dos relaciones aditivo-LDPE en cada una de las copirólisis, 0,5:1 y 1:1. En todos los ensayos se partió de 1 g de LDPE.

Tabla 3.6. Materiales y condiciones utilizados en la copirólisis y pirólisis con aditivos de LDPE en el RDL.

Materiales	Relación másica
LDPE+Cl ₃ Fe	0,5:1 y 1:1
LDPE+KCl	0,5:1 y 1:1
LDPE+H ₃ PO ₄	0,5:1 y 1:1
LDPE+H ₃ BO ₃	0,5:1 y 1:1
LDPE+K ₂ CO ₃	0,5:1 y 1:1
LDPE+KOH	0,5:1 y 1:1
LDPE +Poliestireno	0,5:1 y 1:1
LDPE +PET	0,5:1 y 1:1
LDPE +Lignina	0,5:1 y 1:1
LDPE +Lignina+Cl ₂ Zn	1:0,5:1

En los experimentos de copirólisis, se realizaron ensayos de control, que consistieron en la pirólisis por separado de los materiales empleados en las mismas condiciones.

3.2.1.2. Reactor discontinuo con calentamiento rápido

El reactor discontinuo con calentamiento rápido (RDR) es de diseño propio y fue construido en los talleres de la UAM. En la **Figura 3.2** se muestra un esquema de la instalación, donde pueden apreciarse las distintas zonas experimentales del RDR. La zona fría del reactor permite mantener la cápsula dentro del mismo en atmósfera inerte pero alejada de la zona de reacción, a una temperatura cercana a la ambiente. Está constituido por la cabeza del reactor, que es una unión cónica de cuarzo esmerilada

(45/40). Presenta una entrada lateral para el nitrógeno y un cierre superior cónico esmerilado (19/26) que es atravesado por una varilla de cuarzo de 6 mm de diámetro cuyo extremo inferior termina en forma de percha. Esta varilla sostiene la cápsula de cuarzo de 25 mm de diámetro y 40 mm de altura, en la que se coloca el LDPE y que puede deslizarse verticalmente de la zona fría a la zona caliente y viceversa.

La zona caliente consta de un cuerpo de reactor de cuarzo de 48 mm de diámetro y 500 mm de longitud con un cierre superior (45/40) y otro inferior (29/32). El cierre inferior del reactor presenta una boca lateral para la salida de gases y otra central por la que se introduce un termopar (tipo K) hasta la zona de reacción para la medida y control de la temperatura. El cuerpo del reactor se encuentra en el interior de un horno dotado de un sistema de control de temperatura (TOHO TTM-000) para garantizar las condiciones isotermas en la zona de reacción. El sistema tiene una temperatura máxima de trabajo de 1200 °C. El reactor presenta una línea de nitrógeno para garantizar la ausencia de oxígeno durante la reacción de pirólisis. El caudal de nitrógeno está controlado mediante un sistema constituido por una unidad de control (TOHO TTM-000), un medidor de flujo másico (Bronkhrost Hig-Tech) y una válvula de control. El sistema permite controlar el caudal entre 0 y 100 NmL/min.

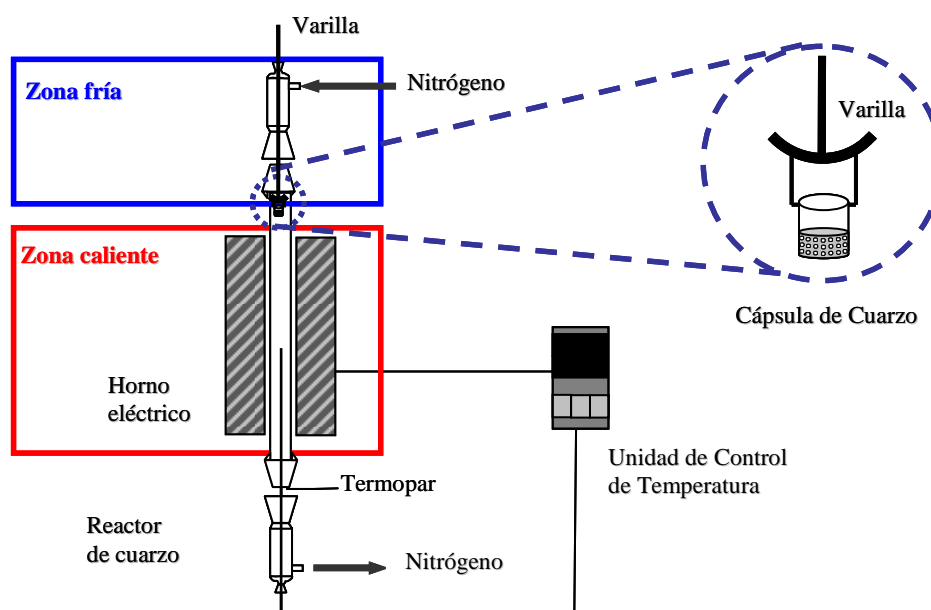


Figura 3.2. Esquema del reactor discontinuo vertical con calentamiento rápido (RDR).

Para llevar a cabo los ensayos de pirólisis de LDPE en el reactor RDR, se fija primeramente el caudal de nitrógeno (0,5 NmL/min) y la temperatura a la que se desea realizar la pirólisis. Se coloca la muestra de LDPE (2g) dentro de la cápsula de cuarzo, que se sitúa en la zona fría del reactor, durante 15 minutos para asegurar el desplazamiento del aire del interior con nitrógeno. Pasado este tiempo, se desliza la cápsula hasta la zona caliente por medio de una varilla. En esta zona tiene lugar la pirólisis del LDPE a la temperatura deseada. Después de 30 minutos la cápsula se desplaza de nuevo a la zona fría, donde se mantiene hasta alcanzar la temperatura ambiente.

La pirólisis de LDPE en el reactor RDR se llevó a cabo en experimentos con temperaturas finales de 500, 600, 700 y 800 °C. La pirólisis de LDPE con aditivos se realizó con NaOH, Na₂CO₃, Ca(OH)₂, Cl₃Fe, KCl, H₃PO₄, ZnCl₂, H₃BO₃, K₂CO₃ y KOH en las proporciones 0,5:1 y 1:1, partiendo de 2g de LDPE. La copirólisis de LDPE con lignina se realizó a temperaturas comprendidas entre 500-800 °C y porcentajes de LDPE entre 0 y 100 %, según se muestra en la Tabla 3.7.

Tabla 3.7. Temperaturas y porcentajes de LDPE utilizados en los ensayos de copirólisis con lignina en el RDR.

T (°C)	LDPE (% , p)
500	0
	25
	50
	75
600	0
	25
	50
	75
700	0
	25
	50
	75
800	0
	25
	50
	75

3.2.1.3. Reactor semicontinuo con calentamiento rápido

El reactor semicontinuo con calentamiento rápido (RSR) para la obtención de sólido carbonoso a partir de LDPE es también de diseño propio y construido por la empresa PID Eng & Tech, que incorporó los sistemas de control oportunos, así como del software necesario para su programación y control.

En el RSR se pueden distinguir 2 zonas principales, la zona de alimentación del LDPE y la zona de reacción (Figura 3.3). La primera consta de una tolva donde se almacena el LDPE antes de ser introducido al reactor. Esta tolva tiene una entrada de nitrógeno para desplazar el oxígeno de su interior y evitar que éste pudiera llegar a la zona de reacción. La pared inferior de la tolva es cónica y está conectada con una válvula de sólidos, que consiste en una semiesfera hueca giratoria conectada a un controlador que regula la velocidad de giro de la misma y, por tanto, la velocidad de alimentación del polietileno. La conexión entre el alimentador y la zona de reacción consiste en un tubo de acero que está refrigerado por agua para impedir el ascenso de los gases calientes procedentes del reactor hacia la válvula. En su giro, la válvula de sólidos recibe partículas de LDPE de la tolva y las deja caer intermitentemente a la zona de reacción.

La zona de reacción de la instalación consiste en un reactor y un horno. El reactor (Figura 3.4) se compone de dos piezas, cabeza y cuerpo, unidas por una unión cónica esmerilada (29/32). El cuerpo de reactor consiste en un cilindro de cuarzo de 25 mm de diámetro y 280 mm de longitud. El extremo final del reactor es un tubo de cuarzo de 6 mm de diámetro y 210 mm de longitud, cuya parte superior se encuentra perforada para permitir el paso de nitrógeno a la zona de reacción y al mismo tiempo evitar la caída del sólido carbonoso formado en el interior.

El reactor se calienta mediante dos hornos eléctricos, uno que mantiene la temperatura deseada en la zona de reacción y otro que se utiliza para precalentar el nitrógeno que entra a temperatura ambiente. Cada horno tiene su controlador de temperatura para garantizar que ésta se mantenga constante en todo el proceso de pirólisis. El reactor presenta una línea de nitrógeno para garantizar la ausencia de

oxígeno durante la reacción de pirólisis. El caudal de nitrógeno está controlado mediante un sistema constituido por una unidad de control (TOHO TTM-000), un medidor de flujo másico (Bronkhrost Hic-Tec) y una válvula de control. El sistema permite controlar el caudal entre 0 y 100 NmL/min. Cuenta con el software Adquir 1.0 que permite el control y manejo del equipo por medio de la aplicación informática diseñada para este fin específico.

Se construyó una variante del reactor en Hastelloy, con las mismas dimensiones, con bridas y conexiones cónicas roscadas.

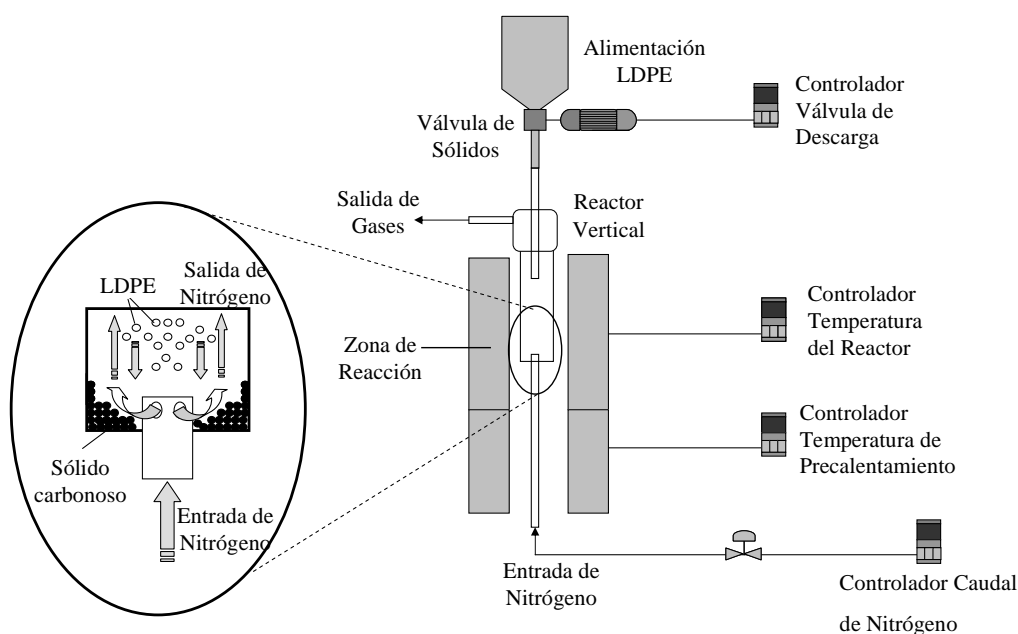


Figura 3.3. Esquema del reactor semicontinuo vertical con calentamiento rápido (RSR).

La muestra de LDPE (3 g) se carga en la tolva del reactor, en la cual se introduce nitrógeno durante 5 minutos para inertizar el circuito. Mientras tanto, se calienta el horno a la temperatura deseada. Cuando se alcanza la temperatura de la zona de reacción comienza la alimentación del LDPE, mediante un sistema que introduce al reactor 0,03 g de LDPE por cada giro de descarga de la válvula de sólidos. Tras la última descarga se espera un tiempo de 15 minutos a la temperatura de reacción y a

continuación se deja enfriar el reactor hasta temperatura ambiente en atmósfera de nitrógeno.

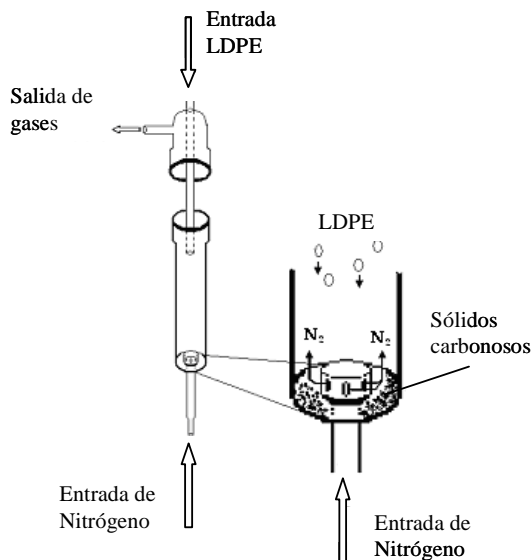


Figura 3.4. Detalle del cuerpo del reactor semicontinuo vertical con calentamiento rápido (RSR).

El estudio de la pirólisis de LDPE en el RSR se llevó a cabo mediante un diseño factorial con tres variables a dos niveles (2^3). Como variables principales se seleccionaron la temperatura (T), el caudal de nitrógeno (C) y la velocidad de alimentación de LDPE al reactor (t), ésta última controlada por el tiempo entre descargas de la válvula de sólidos. Se fijaron dos niveles de experimentación para cada una de las variables, en base a ensayos previos y contando con las limitaciones de los equipos disponibles. En la Tabla 3.8 se recogen los niveles de operación para cada una de las variables estudiadas. A partir de estos valores se desarrolló la matriz experimental, compuesta por 17 ensayos configuran el diseño factorial, incluyendo tres puntos centrales y seis puntos estrella. En la Tabla 3.9 se recogen los valores de las tres variables en los 17 experimentos que forman el diseño factorial. Las respuestas y la interpretación de los resultados son válidas para los intervalos experimentales estudiados que, incluyendo los puntos estrella, son:

- Temperatura: 776-944°C.
- Caudal de nitrógeno: 0-50 NmL/min.
- Tiempo entre descargas de LDPE: 16-109 s.

El análisis estadístico de los resultados experimentales se realizó con la ayuda del programa informático “Statistical Graphics System” (Statgraphics) Versión Plus 3.0.

Tabla 3.8. Variables principales y niveles de operación para el estudio de la pirólisis de LDPE en el RSR.

Nivel	Temperatura (°C)	Caudal de nitrógeno (NmL/min)	Tiempo entre descargas LDPE (s)
Máximo (+1)	910	40	90
Mínimo (-1)	810	10	35

Tabla 3.9. Condiciones experimentales de la pirólisis de LDPE en el RSR.

Experimento	T (°C)	Caudal N ₂ (NmL/min)	Tiempo entre descargas (s)
PE1	910	40	90
PE2	910	10	90
PE3	910	40	35
PE4	910	10	35
PE5	810	40	90
PE6	810	10	90
PE7	810	40	35
PE8	810	10	35
PE9	860	25	63
PE 10	860	25	63
PE 11	860	25	63
PE12	944	25	63
PE13	776	25	63
PE14	860	25	109
PE15	860	25	16
PE16	860	50	63
PE17	860	0	63

3.2.2. Reactor de grafito de alta temperatura.

El estudio del tratamiento a alta temperatura de los sólidos carbonosos obtenidos por pirólisis de LDPE se llevó a cabo en un reactor de grafito (Centorr Vacuum Industries, serie 45). El reactor está compuesto por una cámara de reacción de 152,4 mm de diámetro y 228,6 mm de altura con paredes de grafito y alimentación de los sólidos carbonosos mediante navecillas por la parte superior (Figura 3.5). La instalación está dotada con un sistema de refrigeración constituido por una camisa de acero inoxidable con doble pared, dotada de diversas entradas de agua distribuidas por toda la carcasa, fondo y tapa del reactor, así como de un sistema de drenaje. El sistema cuenta con dos medidores de temperatura: un termopar y un pirómetro óptico, de forma que las temperaturas inferiores a 1.300 °C son medidas con el termopar, y las superiores con el pirómetro. El reactor incorpora un panel de control que permite programar la rampa de calentamiento y la temperatura final.

El gas utilizado para inertizar el reactor es argón, que entra por la parte inferior del reactor tras la regulación del caudal con un rotámetro. El caudal se mantiene en 5 NmL/min durante los experimentos. La parte superior del reactor posee un sistema de escape de los gases. La evacuación del aire se realiza mediante un sistema de vacío vacío Trivac D16A (Laybold Vacuum Products). La presión en el interior del reactor se mantiene en 10-100 μ m de mercurio. Además una válvula automática permite el cambio entre la conducción de vacío y la de llenado con argón.

Los ensayos de tratamiento a alta temperatura se llevaron a cabo en ocho navecillas de grafito con tapa, en las que se depositan 1,5 g de sólido carbonoso. Las navecillas se sitúan el interior del reactor de grafito el cual se cierra y se somete a vacío para desplazar todo el aire del interior, lo que se realiza en tres ciclos de llenado con Argón y vaciado con ayuda del sistema de vacío, hasta alcanzar una presión de vacío de 100 μ m de mercurio en cada uno de los ciclos. Una vez acondicionado el reactor, se inicia el calentamiento del mismo y se mantiene 30 minutos a la temperatura deseada. Finalmente, se deja enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente.

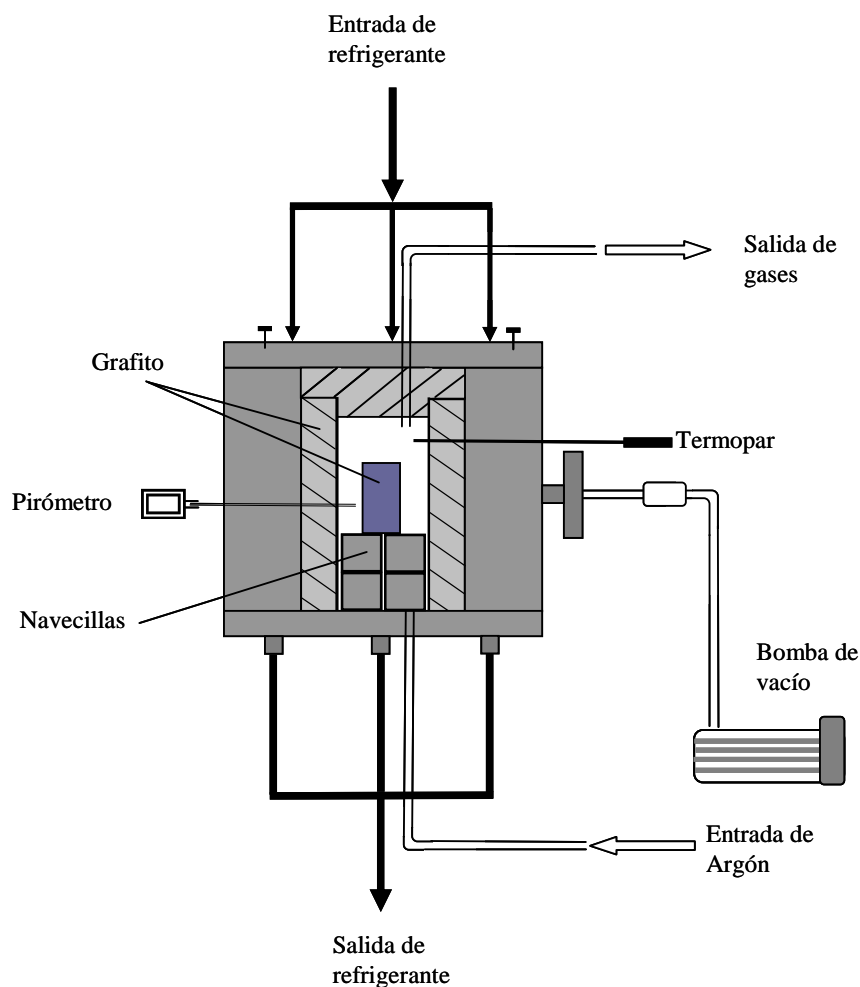


Figura 3.5. Esquema del reactor de grafito de alta temperatura.

El estudio del tratamiento térmico a alta temperatura de los sólidos carbonosos obtenidos por pirólisis de LDPE en el reactor de grafito se llevó a cabo con las muestras obtenidas en los experimentos correspondientes a los puntos central (PE9) y estrella (PE12-PE17 en el reactor RSR). Los sólidos carbonosos fueron tratados a temperaturas de grafitización de 1.300, 2.000, 2.300 y 2.600 °C. Las muestras obtenidas a alta temperatura se identifican con las letras del sólido carbonoso de partida y la temperatura a la que ha sido tratado, por ejemplo PE9-1300 indica una muestra obtenida en el ensayo de pirólisis PE9 en el reactor RSR y tratada posteriormente a 1.300 °C en el reactor de grafito. En la Tabla 3.10 se recogen las condiciones empleadas en los ensayos de tratamiento a alta temperatura.

Tabla 3.10. Condiciones experimentales del tratamiento a alta temperatura.

Muestra	Temperatura de tratamiento (°C)	Rampa de temperatura (°C/min)
PE9_1300	1.300	50
PE9_2000	2.000	35
PE9_2300	2.300	35
PE9_2600	2.600	30
PE12_1300	1.300	50
PE12_2000	2.000	35
PE12_2300	2.300	35
PE12_2600	2.600	30
PE13_1300	1.300	50
PE13_2000	2.000	35
PE13_2300	2.300	35
PE13_2600	2.600	30
PE14_1300	1.300	50
PE14_2000	2.000	35
PE14_2300	2.300	35
PE14_2600	2.600	30
PE15_1300	1.300	50
PE15_2000	2.000	35
PE15_2300	2.300	35
PE15_2600	2.600	30
PE16_1300	1.300	50
PE16_2000	2.000	35
PE16_2300	2.300	35
PE16_2600	2.600	30
PE17_1300	1.300	50
PE17_2000	2.000	35
PE17_2300	2.300	35
PE17_2600	2.600	30

3.2.3. Métodos de análisis

3.2.3.1. Análisis químico elemental

El análisis elemental de los sólidos carbonosos se realizó en un equipo LECO CHNS-932, que determina de manera porcentual la composición de carbono, hidrógeno y nitrógeno presente en cada muestra. El proceso se basa en la oxidación total de la muestra por una combustión completa que conduce a CO_2 , H_2O . Mediante un gas portador (helio) los productos de combustión son arrastrados hasta unos sensores individuales y selectivos para CO_2 y H_2O basados en espectrometría infraroja que aseguran una medición libre de interferencias y rápida, al realizarse al mismo tiempo que se está produciendo la combustión.

3.2.3.2. Difracción de rayos X

Los difractogramas de rayos X de las muestras se obtuvieron en un equipo Philips X'Pert MDP equipado con una fuente de rayos X de cobre $\text{K}\alpha$ (40 mA y 45 kV) con monocromador. El escaneado se llevo a cabo de 5 a 60° en modo continuo. Los datos de difracción se recogieron cada $0,02^\circ$ (2θ) con un tiempo de 2,5 s entre datos.

Los perfiles de difracción de los sólidos carbonosos obtenidos se analizaron con el software JADE 7.0, especialmente diseñado para esta aplicación. Este programa permite la corrección automática de los picos de difracción con un patrón externo de silicio. El análisis de los picos de difracción se llevó a cabo mediante su ajuste a curvas individuales, a partir de las cuales se calculan los parámetros cristalinos la distancia interplanar, d_{002} , y la altura de dominio, L_c , y el diámetro medio de cristal, L_a . La Figura 3.6 muestra un esquema del significado de estos parámetros cristalinos.

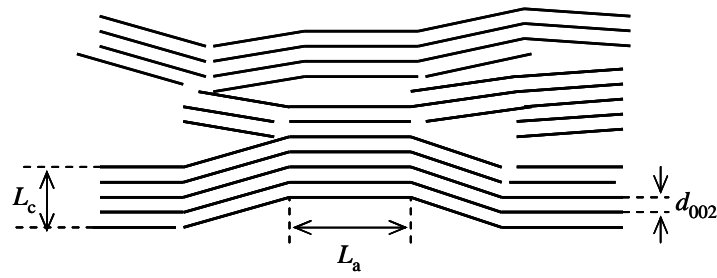


Figura 3.6 Esquema de la sección transversal de un sólido carbonoso turbostrático mostrando los parámetros cristalinos determinados mediante DRX (Spain, 1981).

Para el cálculo de d_{002} se utilizó la posición del pico (002) aplicando la ecuación de Bragg [3.2]

$$n\lambda = 2d_{002} \sin \theta \quad [3.2]$$

donde n es el orden de difracción

λ es la longitud de onda de la radiación utilizada (1,54051 Å)

θ es el ángulo de Bragg al cual aparece el pico (002).

El tamaño de cristal a lo largo del eje c , L_c , y el eje a , L_a , se calcularon a partir de los picos (002) y (110) respectivamente, usando la ecuación de Scherrer [1.3] y [1.4].

$$L_c = \frac{K\lambda}{FWHM \cos \theta} \quad [3.3]$$

donde K es una constante cuyo valor es 0,9

λ es la longitud de onda de la radiación utilizada (1,54051 Å)

$FWHM$ es la anchura a mitad de altura (°)

θ es el ángulo al cual aparece el pico (002) (°).

$$L_a = \frac{K\lambda}{FWHM \cos \theta} \quad [3.4]$$

donde $K = 1,84$

λ es la longitud de onda de la radiación utilizada (1,54051 Å)

$FWHM$ es la anchura a mitad de altura (°)

θ es el ángulo al cual aparece el pico (100) (°).

3.2.3.3. Microscopia electrónica de barrido

La microscopia electrónica de barrido (SEM) permite observar la morfología superficial del sólido estudiado. El equipo empleado fue un microscopio electrónico de barrido Hitachi S-3000N. Para la correcta observación de los sólidos carbonosos fue necesaria la preparación previa de los mismos mediante la metalización de las muestras con oro.

3.2.3.4. Microscopia electrónica de transmisión (HRTEM)

La técnica de microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) permite analizar la morfología y estructura de los materiales carbonosos. Esta técnica se fundamenta en la interacción de un haz de electrones con la materia. Los equipos de microscopia electrónica de transmisión empleados fueron *Philips 420*, JEM-2000 FX y JEM-4000 EX., que aceleran el haz de electrones mediante una diferencia de potencial de 120, 200 y 400 kV, respectivamente.

Para que se produzca la transmisión de electrones a través de la muestra es necesario que ésta sea delgada, siendo recomendables espesores de 100 nm. Por ello para la mayor precisión en la observación de los sólidos carbonosos en casos puntuales se practicó un corte transversal de los mismos mediante un láser de iones (*FEI Quanta 200 3D*), con una energía de 30 kV.

3.2.3.5. Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman se utilizó para analizar la estructura del sólido carbonoso. Esta técnica proporciona información sobre el grado de ordenamiento de las capas de grafeno, a partir de la dispersión inelástica de la luz incidente debida a la vibración de las moléculas constituyentes del sólido carbonoso. Se empleó un equipo WITec CRM200, utilizando una longitud de onda de 514 nm y un número de apertura de lente de 100x. Los espectros Raman se registraron con un tiempo integral de 10 s y punto central 600 cm⁻¹.

3.2.3.6. Oxidación térmica programada

Los estudios de oxidación térmica programada se llevaron a cabo en un analizador LECO modelo RC-412. El ensayo se basa en la combustión de una muestra de 1 mg de sólido carbonoso en una cápsula de cuarzo depositada dentro de un horno con flujo continuo de oxígeno de 750 NmL/min. La temperatura del horno varía de 100 a 1100 °C con una rampa de calentamiento constante de 30 °C/min. El sólido carbonoso se oxida a medida que reacciona con el oxígeno ultrapuro que entra en el horno, desprendiendo CO y CO₂. A la salida, los gases pasan a través de un lecho catalítico de CuO que transforma el CO en CO₂. Los gases pasan finalmente por una celda de detección mediante espectrometría infrarroja para medir la cantidad total de CO₂ producido. Para el análisis de datos, las curvas de oxidación térmica programada obtenidas fueron normalizadas de acuerdo con el área de cada una de ellas.

3.2.3.7. Análisis termogravimétricos

La reactividad de los carbones se evaluó utilizando un sistema termogravimétrico (CI Instruments) que permite la medida continua del peso del sólido carbonoso en función del tiempo y de la temperatura y el registro continuo de datos (Figura 3.7). Los ensayos se realizaron en condiciones isotermas y no isotermas, empleando 10 mg de sólido carbonoso. La termogravimetría isoterma se realizó utilizando un caudal de 60 NmL/min de nitrógeno como gas inertizante hasta alcanzar la temperatura deseada, momento en que el nitrógeno fue sustituido por aire, comenzando la oxidación del sólido carbonoso. Los ensayos no isotermos se realizaron en un intervalo de temperatura entre 20 °C y 900 °C utilizando una rampa de calentamiento de 10 °C/min y un caudal de aire de 60 NmL/min. El sistema dispone del software Labweight para el control del mismo, así como para el registro de los datos de temperatura, tiempo y peso generados en cada ensayo.

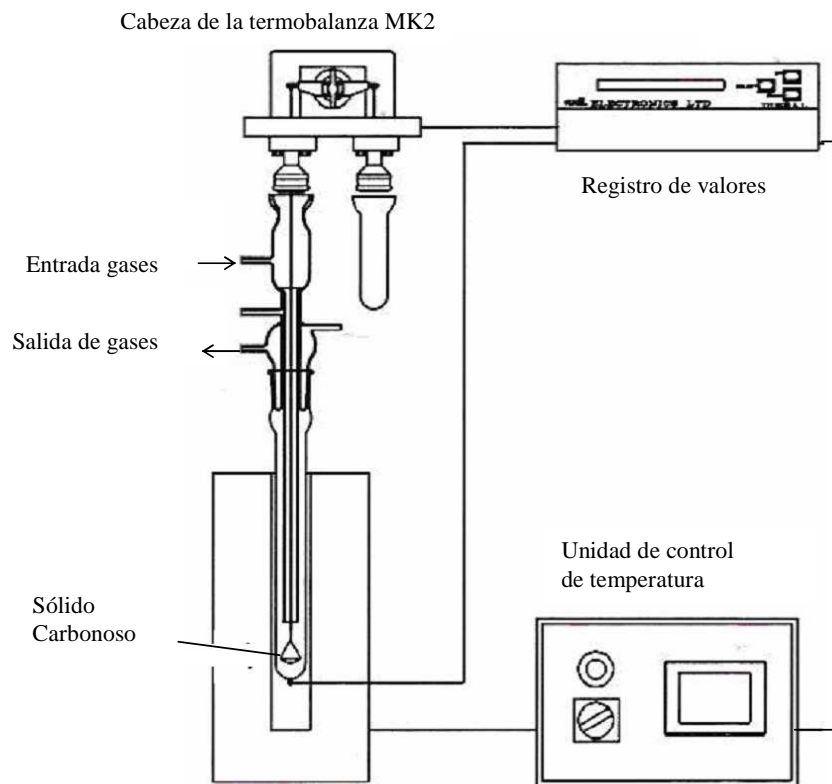


Figura 3.7. Esquema de la instalación para el análisis termogravimétrico.

4. ESTUDIOS PREVIOS DE PIRÓLISIS DE LDPE

4. ESTUDIOS PREVIOS DE PIRÓLISIS DE LDPE

Como primer paso para acometer esta investigación sobre la obtención de sólidos carbonosos por pirólisis de LDPE se realizaron unos estudios previos para establecer el sistema de pirólisis más adecuado. Se ensayaron tres sistemas de pirólisis diferentes, analizándose el rendimiento a sólido carbonoso en cada uno de ellos. Como ya se ha indicado, los tres sistemas estudiados son los siguientes:

- Reactor discontinuo con calentamiento lento (RDL).
- Reactor discontinuo con calentamiento rápido (RDR).
- Reactor semicontinuo con calentamiento rápido (RSR).

Estos tres sistemas, así como el procedimiento experimental llevado a cabo en cada uno de ellos han sido descritos en el apartado 3.2.1.

4.1. Reactor discontinuo con calentamiento lento (RDL)

Se llevaron a cabo ensayos a temperaturas finales de pirólisis de 600, 700 y 850 °C, así como con diferentes velocidades de calentamiento entre 2 y 30 °C/min. Los ensayos de pirólisis de LDPE realizados en el RDL condujeron a un rendimiento prácticamente nulo en sólidos carbonosos para todas las temperaturas y velocidades de calentamiento estudiadas. Es precisamente esta última variable la que determina, en gran medida, el escaso rendimiento en sólido. El LDPE al ser sometido a un calentamiento progresivo se craquea a bajas temperaturas dando compuestos de alto peso molecular, en general ceras y líquidos, que se evaporan conforme aumenta la temperatura, siendo arrastrados a medida que se van formando, por la corriente de nitrógeno alimentada para inertizar el reactor. Por tanto, en este sistema de reacción los gases desprendidos del calentamiento progresivo del LDPE no están ya presentes en el reactor cuando la temperatura alcanza los niveles a los que se producen las reacciones secundarias y terciarias que conducirían a la formación de moléculas capaces de condensar y dar lugar a sólidos carbonosos. La situación descrita es

consecuente con los altos rendimientos a líquidos (> 80 %) encontrados por diferentes autores para la pirólisis lenta de polietileno (Jung y Fontana, 2006).

Para estudiar un posible aumento del rendimiento en sólido carbonoso, se ensayó el uso de aditivos durante la pirólisis, así como la copirólisis con otros materiales plásticos y lignina. Se emplearon diferentes aditivos químicos en proporciones 0,5:1 y 1:1 (Cl_3Fe , KCl , H_3PO_4 , H_3BO_3 , K_2CO_3), obteniéndose en todos los casos rendimientos muy bajos en sólido carbonoso (menor del 2 %), según se muestra en la Tabla 4.1. Los rendimientos obtenidos en la copirólisis de LDPE con otros plásticos (poliestireno y PET) fueron muy similares a los alcanzados únicamente con LDPE, es decir, prácticamente nulos. La copirólisis de LDPE con lignina, así como la mezcla de lignina y cloruro de zinc produjo rendimientos a sólido carbonoso ligeramente más altos, entre el 3 y 6 %.

Tabla 4.1 Rendimiento de LDPE a sólido carbonoso en la pirólisis con aditivos y en la copirólisis con otros materiales en el RDL (T final: 850 °C y relación aditivo: LDPE 0,5:1).

Muestra	η (%)
LDPE	0,00
LDPE+ Cl_3Fe	0,05
LDPE+ KCl	0,10
LDPE+ H_3PO_4	0,03
LDPE+ H_3BO_3	0,10
LDPE+ K_2CO_3	0,10
LDPE+ KOH	1,50
Polystyrene+LDPE	0,00*
PET+LDPE	0,20*
Lignin+LDPE	3,10*
Lignin+ Cl_2Zn +LDPE	5,70*

* mejora del rendimiento respecto a la pirólisis del material por separado

4.2. Reactor discontinuo con calentamiento rápido (RDR)

Los bajos rendimientos de la pirólisis de LDPE a sólidos carbonosos obtenidos en el RDL son atribuidos a la pirólisis lenta que experimenta el LDPE en dicho equipo. Para autentar la velocidad de calentamiento la pirólisis de LDPE se llevó a cabo en un reactor discontinuo vertical (RDR). Este reactor permite realizar una pirólisis rápida, ya que la muestra de LDPE se introduce súbitamente en la zona caliente del reactor donde se ha alcanzado la temperatura deseada, con lo que la muestra pasa de la temperatura ambiente a la de pirólisis de forma casi instantánea. La pirólisis de LDPE en el RDR, no condujo a la formación de cantidades apreciables de sólidos carbonosos para ninguna de las temperaturas estudiadas (600-800 °C).

Por paralelismo con los experimentos realizados en el RDL, se estudió la pirólisis de LDPE en el reactor RDR en presencia de los siguientes aditivos: NaOH, Na₂CO₃, Ca(OH)₂, Cl₃Fe, KCl, H₃PO₄, ZnCl₂, H₃BO₃, K₂CO₃ y KOH. Sin embargo, ninguno de los ellos permitió alcanzar rendimientos de pirólisis a sólidos carbonosos mayores del 2 %.

La copirólisis de LDPE con lignina en el RDR condujo a rendimientos de pirólisis entre 0,5 y 4,7 %, según el porcentaje de LDPE empleado en la copirólisis y la temperatura de tratamiento (Tabla 4.2). Cuando los dos materiales de partida, LDPE y lignina, se pirolizan independientemente el LDPE no genera sólidos carbonosos, mientras que la lignina por sí sola da lugar a la formación de char con un rendimiento entre el 48 % (800 °C) y el 55 % (500 °C). Sin embargo, cuando se lleva a cabo la copirólisis de los dos materiales el rendimiento a sólidos carbonosos es mayor que cuando se produce la pirólisis de lignina sola, para todas las temperaturas estudiadas, lo que indica que la conversión de LDPE en sólidos carbonosos es favorecida por la presencia de lignina. El aumento de la proporción de LDPE en la muestra de partida influye ligeramente sobre los rendimientos a sólidos carbonosos obtenidos, pudiendo observarse los valores de rendimiento mayores cuando se emplea el menor porcentaje de LDPE (25 %).

La lignina tiene una naturaleza aromática, lo que favorece las reacciones de condensación durante la pirólisis para formar char. La reacción de los productos de craqueo del LDPE con los precursores de la carbonización de las moléculas de lignina parecen ser responsables del aumento del rendimiento a sólidos carbonosos. En el caso de la pirólisis de LDPE en solitario, a pesar de la alta temperatura empleada y del calentamiento rápido, los productos de reacción primarios posiblemente no tengan un tiempo de residencia suficiente como para evolucionar hasta moléculas que puedan dar reacciones terciarias conducentes a la formación de sólidos carbonosos. El tiempo de residencia de los gases en el reactor está determinado tanto por el caudal de nitrógeno empleado para inertizar el reactor como por el desplazamiento provocado por los propios gases y vapores generados durante la pirólisis.

Tabla 4.2. Rendimiento de LDPE a sólidos carbonosos en la copirólisis con lignina en el RDR.

<i>T</i> (°C)	LDPE (%)	η (base lignina) *	η (base LDPE) **
500	0	54,89	0,00
	25	55,82	3,20
	50	55,76	1,77
	75	56,87	2,69
600	0	54,30	0,00
	25	54,50	0,78
	50	54,71	0,83
	75	54,77	0,47
700	0	49,81	0,00
	25	50,99	4,66
	50	51,00	1,04
	75	51,24	1,90
800	0	48,02	0,00
	25	49,08	4,30
	50	49,75	3,32
	75	49,42	1,88

* Considerando la lignina como masa inicial.

** Aumento de rendimiento respecto a la pirólisis de lignina sola.

4.3. Reactor semicontinuo con calentamiento rápido (RSR)

El RSR permite realizar una pirólisis rápida, ya que el LDPE es introducido en el reactor cuando éste ha alcanzado la temperatura deseada, y a la vez, permite la alimentación de LDPE de forma continua durante el tiempo que dura la operación. El sistema de alimentación permite un mejor control del tiempo de residencia de los gases de pirólisis en el interior del reactor, ya que la alimentación discontinua de LDPE en pequeñas cantidades da lugar a un menor caudal de dichos gases. Los ensayos preliminares de pirólisis de LDPE en el reactor RSR permitieron obtener un rendimiento a sólidos carbonosos entre el 43 y 46 % para una temperatura de 850 °C, con un caudal de nitrógeno de 10 NmL/min y un tiempo entre descargas de LDPE de 60 s, alimentándose en cada descarga una media de 0,03 g.

Los rendimientos de pirólisis de LDPE a sólidos carbonosos en el RSR son muy superiores a los obtenidos en los reactores RDR y RDL, por lo que el calentamiento rápido de la muestra de LDPE junto con la dosificación continua de la alimentación en el reactor durante la pirólisis constituyen un sistema experimental propicio para la formación de sólidos carbonosos. A partir de estos resultados preliminares se eligió el reactor semicontinuo vertical de calentamiento rápido (RSR) como el sistema más adecuado para continuar el estudio de la obtención de sólido carbonoso por pirólisis de LDPE.

4.3.1. Influencia del material del reactor sobre el sólido carbonoso

Los ensayos de pirólisis de LDPE se replicaron en dos reactores similares contruidos con diferentes materiales, uno de cuarzo y otro de Hastelloy para unas condiciones de pirólisis de 850 °C, 10 NmL/min y 60 s de tiempo entre descargas. Los rendimientos obtenidos se muestran en la Tabla 4.3, donde se recoge además el porcentaje de cenizas que contiene cada uno de sólidos carbonosos resultantes. El rendimiento a sólido carbonoso de la pirólisis en el reactor de Hastelloy es mayor que en el reactor de cuarzo, si bien, cabe notar que el porcentaje de cenizas que

presenta el sólido carbonoso es considerable (6 %). Dichas cenizas provienen de las paredes del reactor, las cuales son atacadas por los productos de reacción, desprendiéndose escamas que se incorporan al sólido carbonoso obtenido. Asimismo, el aumento del rendimiento a sólido carbonoso obtenido en el reactor de Hastelloy respecto del de cuarzo puede deberse al efecto catalítico de las partículas metálicas de las paredes del reactor sobre las reacciones de pirólisis en fase gas.

Tabla 4.3. Rendimientos a sólidos carbonosos obtenidos por pirólisis en reactores de diferentes materiales (temperatura: 850 °C, caudal de nitrógeno: 10 NmL/min y tiempo entre descargas: 60 s).

Material del reactor	η (%, p)	Cenizas (%, p)	η libre de cenizas (%, p)
Hastelloy	52,0	5,7	46,3
Cuarzo	34,5	0,1	34,4

A la vista de los resultados mostrados en la Tabla 4.3, el material empleado para la construcción del reactor de pirólisis parece tener una importante influencia sobre el sólido carbonoso obtenido. Dicha influencia puede observarse en las Figura 4.1 y Figura 4.2, donde se muestran respectivamente las imágenes de TEM y SEM, obtenidas para ambos sólidos. La pirólisis realizada en el reactor de Hastelloy no conlleva la formación de sólido carbonoso en forma de esferas agregadas, como es el caso del obtenido en el de cuarzo, sino que da lugar a un producto mucho más heterogéneo en su morfología. Se puede observar la aparición de partículas metálicas que se incorporan al sólido carbonoso, lo cual confirma que las paredes del reactor son atacadas por los productos de la pirólisis, desprendiéndose parte del metal de su superficie. El mecanismo de formación de los sólidos carbonosos parece ser diferente, ya que en el reactor de Hastelloy el proceso parece estar condicionado por la presencia del metal.

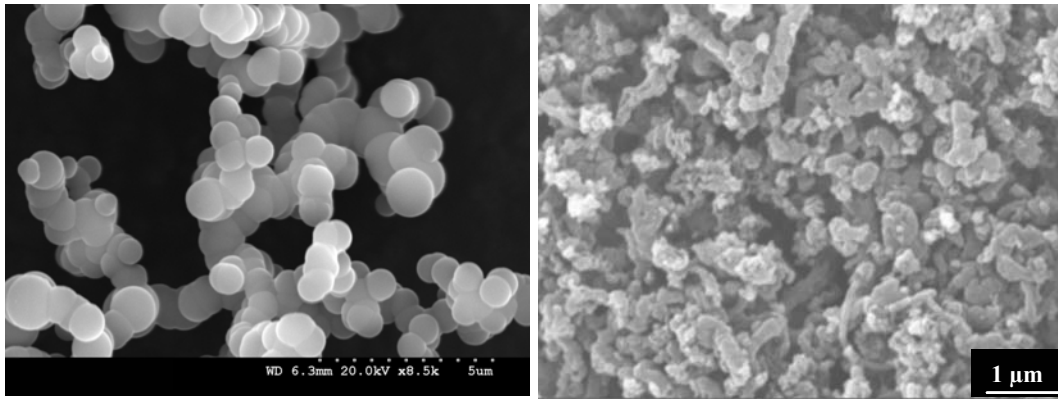


Figura 4.1. Imágenes SEM de los sólidos carbonosos obtenidos en los reactores de (A) cuarzo (860 °C, 25 NmL/min, 63s), (B) Hastelloy (850 °C, 10 NmL/min, 60 s).

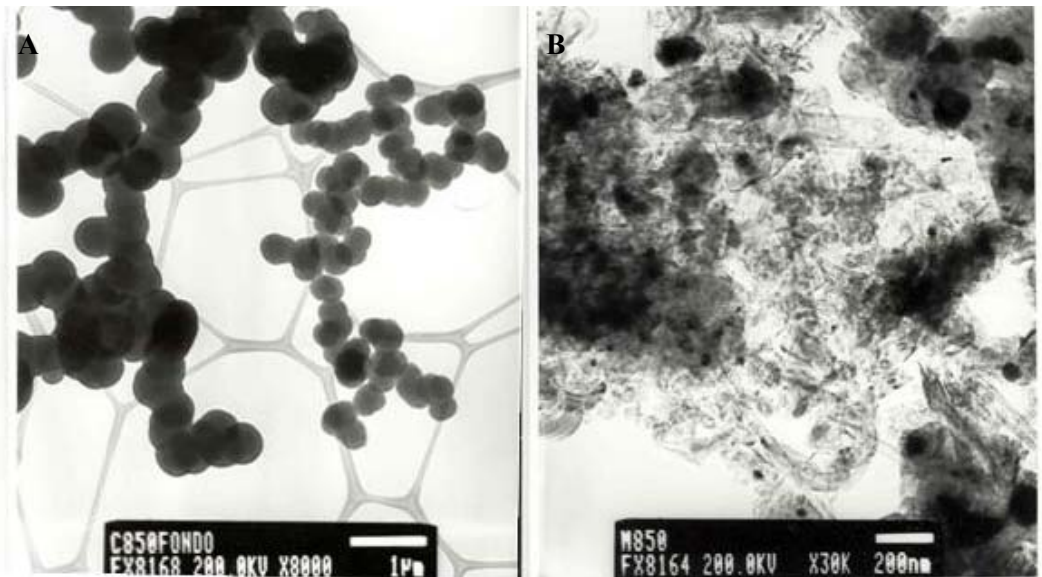


Figura 4.2. Imágenes HRTEM de los sólidos carbonosos obtenidos en los reactores: (A) cuarzo, (B) Hastelloy. Condiciones de pirólisis: 850 °C, 10 NmL/min y 60 s.

Una de las diferencias más importantes entre los sólidos carbonosos obtenidos se muestra en la Figura 4.3, donde se representan los difractogramas de rayos X obtenidos para los dos sólidos. Se puede observar que el obtenido en el reactor de Hastelloy presenta el pico (002) más estrecho y con mayor intensidad que el correspondiente a la muestra del reactor de cuarzo, lo que indica que se trata de un sólido carbonoso con un orden estructural sensiblemente mayor.

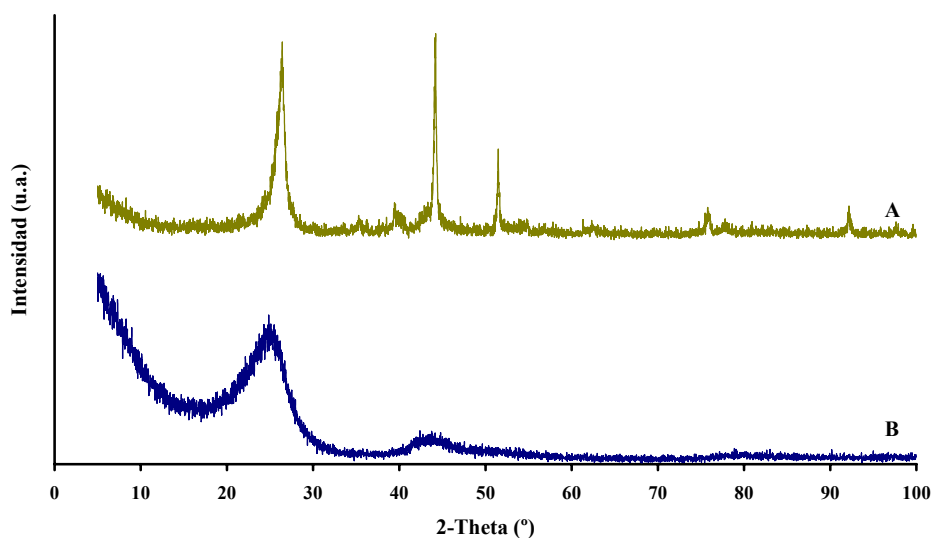


Figura 4.3. Perfil de difracción de los sólidos carbonosos obtenidos en los reactores
(A) Hastelloy, (B) cuarzo.

Algunos autores han estudiado la obtención de sólidos carbonosos y diferentes nanoestructuras a partir de la pirólisis de polietileno, empleándose en la mayoría de los casos catalizadores metálicos. Con dicho procedimiento se han obtenido nanotubos de carbono utilizando compuestos de níquel como catalizadores en la pirólisis a temperaturas entre 400 y 800 °C (Kukovitskii et al., 1997; Chernozatonskii et al., 1998; Kiselev et al., 1998). Los catalizadores de hierro también han sido utilizados para la obtención de diferentes nanoestructuras de carbono por pirólisis de polietileno; dependiendo del sistema empleado y de las condiciones de trabajo. Así, se pueden obtener nanotubos de carbono bien con estructura recta o helicoidal (Kong y Zhang, 2007), nanotubos huecos de pared fina (Maksimova et al., 1999) o nanoestructuras formadas por túbulos de carbono (Maksimova et al. 2000).

Por otra parte, Cozzani et al. (1997) observaron la formación de sólidos carbonosos en la pirólisis de LDPE en un reactor de Inconel[®], mostrando en su análisis un alto porcentaje de cenizas (11-47 %). Las imágenes de SEM obtenidas por estos autores son muy similares a las presentadas en la Figura 4.1.B, con una morfología heterogénea con agregados de estructuras semejantes a nanotubos o nanofibras de carbono.

Los trabajos publicados sobre la obtención de sólidos carbonoso con diferente nanoestructuras a partir de la pirólisis catalítica de hidrocarburos son numerosos. Así, se han obtenido nanotubos de carbono con estructura helicoidal por pirólisis de etileno con un catalizador metálico compuesto principalmente de manganeso, hierro y níquel (Cheng et al., 2006); agregados de microesferas en forma de coral, a partir de ciclohexano con catalizador de Ni (Shen, 2006); nanotubos de carbono con pared múltiple a partir de acetileno con hierro como catalizador (Schmitt et al., 2006), estructuras de carbono ramificadas tipo árbol a partir de de tolueno con hierro como catalizador (Ma et al., 2006; Guo, 2005); mezcla de nanotubos de carbono y nanoesferas a partir de acetileno con catalizador de hierro (Shaijumon y Ramaprabhu, 2005), entre otras diversas estructuras.

Teniendo en cuenta las consideraciones anteriores parece que el metal que constituye las paredes de reactor de Hastelloy puede actuar como catalizador durante la pirólisis de LDPE, formando un sólido carbonoso con una estructura diferente a la obtenida en ausencia de catalizador, en el reactor de cuarzo, y en cualquier caso ligeramente más ordenada.

Los sólidos carbonosos obtenidos en el reactor de Hastelloy presentan estructuras muy interesantes, pero el material de construcción del reactor no tiene la suficiente resistencia al ataque de los productos de pirólisis a altas temperaturas, lo que hace inviable su utilización. Incluso materiales metálicos como el Inconel[®] no soportan bien las condiciones de pirólisis (Cozzani et al., 1997). Por otra parte, la presencia de partículas metálicas en los sólidos carbonosos conlleva una menor pureza, así como una baja reproducibilidad de los resultados, ya que el contenido en cenizas varía considerablemente entre ensayos realizados en las mismas condiciones. Por el contrario, los reactores de cuarzo presentan una alta resistencia a la corrosión y propician la formación de sólidos carbonosos con porcentajes despreciables de cenizas. Por todo ello, se considera que el reactor de cuarzo posee unas características más adecuadas para el estudio de la obtención de sólidos carbonoso por pirólisis de LDPE.

4.3.2. Caracterización de los sólidos carbonosos obtenidos en el reactor RSR de cuarzo

La pirólisis de LDPE en el RSR de cuarzo dio lugar a la formación de dos tipos de sólidos carbonosos, con aspectos completamente diferentes, en el interior del reactor. Por un lado, parte del sólido aparece depositado en una capa fina sobre las paredes del reactor, presentando forma de escamas con brillo metálico tal y como puede verse en la Figura 4.4. Por otra parte, se observa una fracción del sólido carbonoso en el fondo del reactor, con aspecto esponjoso, cuya imagen se muestra en la Figura 4.5.

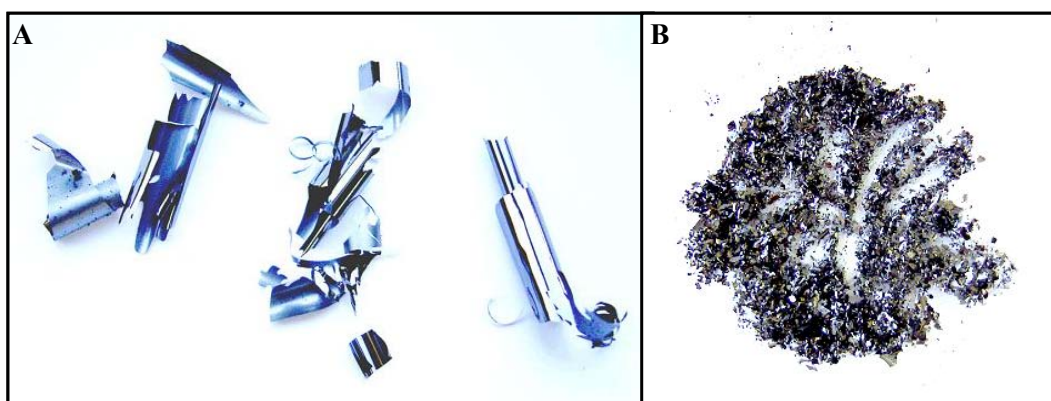


Figura 4.4. Sólido carbonoso obtenido sobre las paredes del RSR de cuarzo.

(A) escamas (B) molido.



Figura 4.5. Sólido carbonoso obtenido en el fondo del RSR de cuarzo.

El producto sólido recogido como depósito sobre las paredes del reactor de cuarzo representa entre 1 y 5 % del sólido carbonoso total obtenido. Este sólido es presumiblemente carbono pirolítico o pirocarbón, producto que se forma como depósitos sobre un sustrato caliente por deshidrogenación de hidrocarburos gaseosos (Oberlin et al., 2002). Se han empleado en tal sentido metano, propano, etano, etileno, propileno, acetileno, benceno y tolueno, entre otros. La pirólisis de LDPE da lugar a la formación de moléculas gaseosas de bajo peso molecular, entre las que se encuentran las anteriormente citadas (Koç et al., 2007; Williams et al., 1999), por lo que el carbono depositado puede considerarse como el resultado de reacciones terciarias en fase gaseosa de los productos originados en la pirólisis de LDPE, teniendo en cuenta que las paredes del reactor pueden actuar como soporte. La formación de carbono pirolítico sobre las paredes de sistemas de pirólisis y de combustión ha sido observada también por otros autores como Mendiara (2006) y Ruiz (2007) en estudios realizados sobre la formación de “soot” por pirólisis de hidrocarburos.

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) recogidas en la Figura 4.6 muestran que los dos tipos de sólido carbonoso obtenidos por pirólisis de LDPE en el reactor semicontinuo de cuarzo presentan también una morfología muy diferente. La estructura del carbono pirolítico depositado en la pared del reactor presenta una superficie continua y lisa como se puede observar en la imagen uniforme y oscura de la Figura 4.6.A, mientras que el sólido carbonoso recogido en el fondo del reactor está formado por agregados de esferas de tamaño inferior a 1 μm .

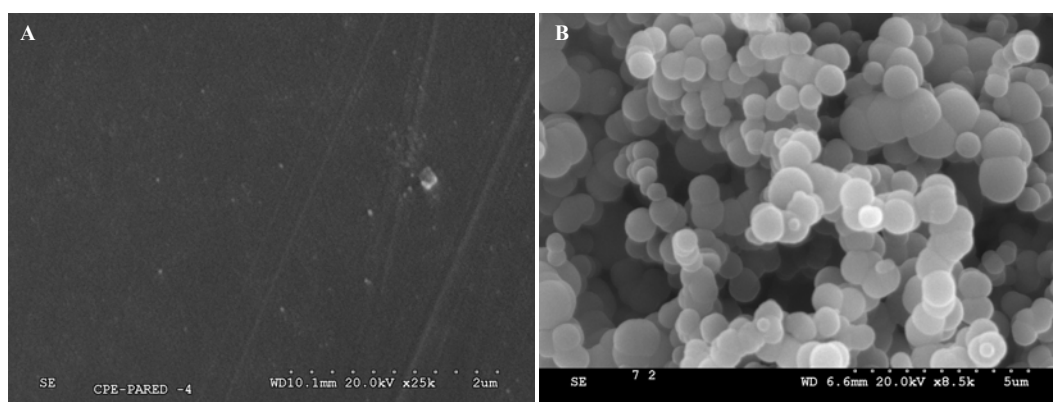


Figura 4.6. Imágenes SEM de los sólidos carbonosos obtenidos por pirólisis de LDPE en el RSR de cuarzo. (A) carbono pirolítico depositado sobre la pared. (B) sólido carbonoso formado en el fondo del reactor.

Las láminas de carbono pirolítico depositadas sobre las paredes del reactor durante la pirólisis de LDPE presentan importantes diferencias en su morfología entre la cara interna, que está en contacto con la zona de reacción, y la cara externa, que está en contacto con la pared de cuarzo del reactor. La cara externa es prácticamente lisa, tal y como puede apreciarse en las imágenes A y B de la Figura 4.7. Aparentemente el cuarzo actúa como plantilla, y el carbono pirolítico al depositarse adopta la forma de la superficie del mismo. La imagen de SEM de la cara externa del carbono pirolítico presenta zonas más oscuras, lo que indica una posible heterogeneidad en el material a pesar de la uniformidad de la superficie. Por su parte, la cara interna de las láminas de carbono pirolítico muestra la presencia de abultamientos en forma de casquetes esféricos con diámetros comprendidos entre 6 y 8 μm tal y como muestran las imágenes C y D de la Figura 4.7.

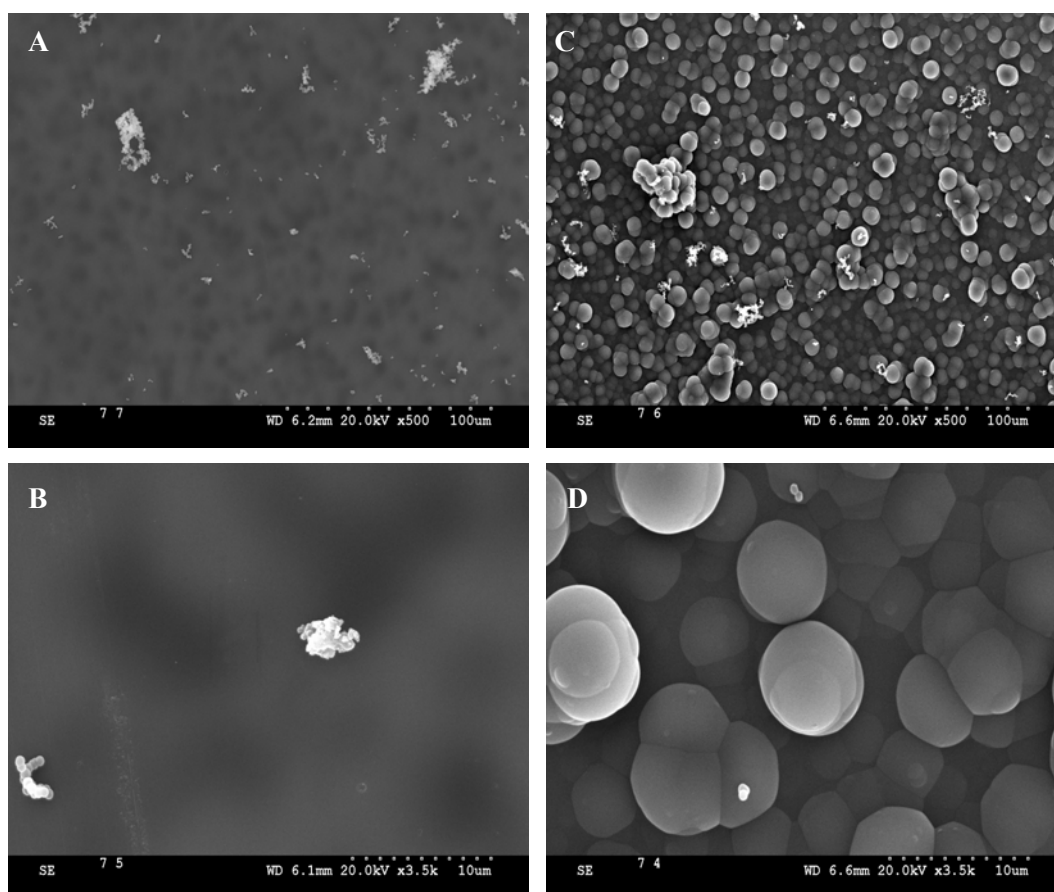


Figura 4.7. Imágenes SEM de la lámina de carbono pirolítico depositado en las paredes del reactor semicontinuo de cuarzo en la pirólisis de LDPE. (A) y (B) cara externa de la lámina, (C) y (D) cara interna.

La Figura 4.8 muestra en detalle la sección transversal de una lámina de carbono pirolítico donde se puede observar que la cara interna de la lámina está formada por numerosas protuberancias en forma de casquetes esféricos. En las figuras B y C se puede apreciar que la parte externa de la lámina es relativamente homogénea. A una distancia entre 0,5 y 1 μm de la cara externa se empiezan a apreciar discontinuidades, fundamentalmente núcleos esféricos sobre los que se observa la disposición de sucesivas capas de sólido carbonoso en forma de estratos, que por su crecimiento dan lugar a las protuberancias de la cara interna de la película. Imágenes similares de la sección transversal del carbono pirolítico han sido obtenidas por Pauw et al. (2008) en estudios sobre la dependencia de la estructura de carbono pirolítico con la temperatura y tipo de soporte. Estos autores consideran que la deposición de carbono en capas sucesivas alineadas paralelamente al soporte es la causante de esta estructura.

Las diferencias entre ambas caras del mismo sólido carbonoso podrían deberse al mecanismo por el que tiene lugar la formación del carbono pirolítico. La pirólisis de LDPE produce, en primer lugar, el craqueo de la cadena polimérica para dar hidrocarburos de menor tamaño. Las reacciones secundarias y terciarias en fase gas conducen a la formación de hidrocarburos cuyo tamaño aumenta progresivamente, como son los compuestos aromáticos y policíclicos, y que son intermedios importantes en la formación del sólido carbonoso (Vander Wal et al., 2004). Se pueden distinguir dos mecanismos diferentes implicados en la formación del carbono pirolítico a partir de los hidrocarburos generados en las reacciones primarias de la pirólisis de LDPE: nucleación y crecimiento. La nucleación se produce cuando los hidrocarburos policíclicos aromáticos, formados en la fase gaseosa se encuentran en suficiente concentración para condensar sobre la superficie del reactor. El crecimiento tiene lugar cuando las capas de carbono crecen por adición de nuevos hidrocarburos. Los compuestos que contribuyen al crecimiento de este depósito son fundamentalmente acetileno y aromáticos policíclicos (Hu et al., 2003; Dong et al., 2002). Así, el crecimiento de carbono pirolítico se produce formando capas paralelas a las paredes del reactor y a los núcleos condensados sobre ella.

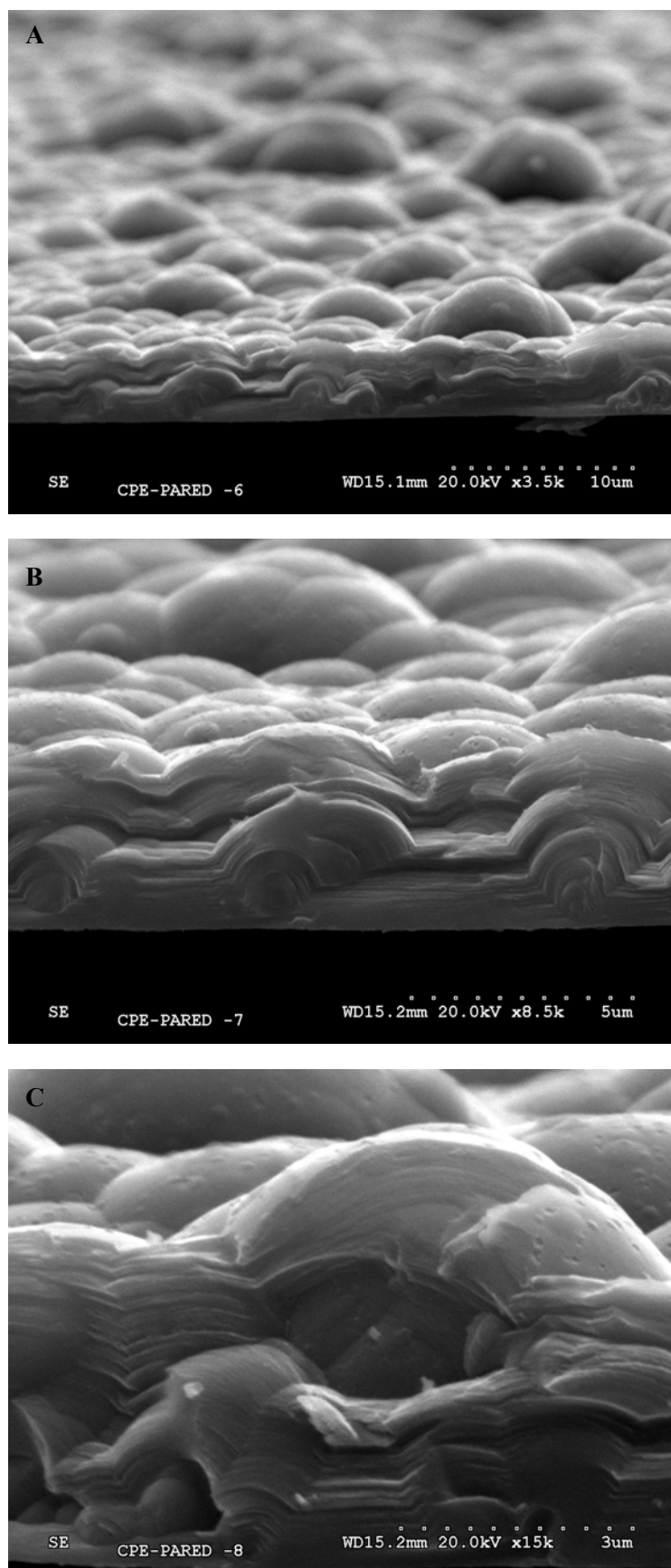


Figura 4.8. Imágenes de SEM de la sección transversal de una lámina de carbono pirolítico depositado en la pared del reactor semicontinuo de cuarzo en la pirólisis de LDPE.

La Figura 4.9 muestra la imagen de la cara interna del carbono pirolítico, en la que se puede observar la presencia de poros en la superficie externa de las protuberancias esféricas. Los poros pueden haber sido formados posiblemente como vía de escape de gases desprendidos durante la formación de las capas más internas. Ello indicaría que la deposición del sólido carbonoso se produce, al menos parcialmente, en forma de especies que evolucionan por pérdida de volátiles hasta constituir el sólido carbonoso definitivo.

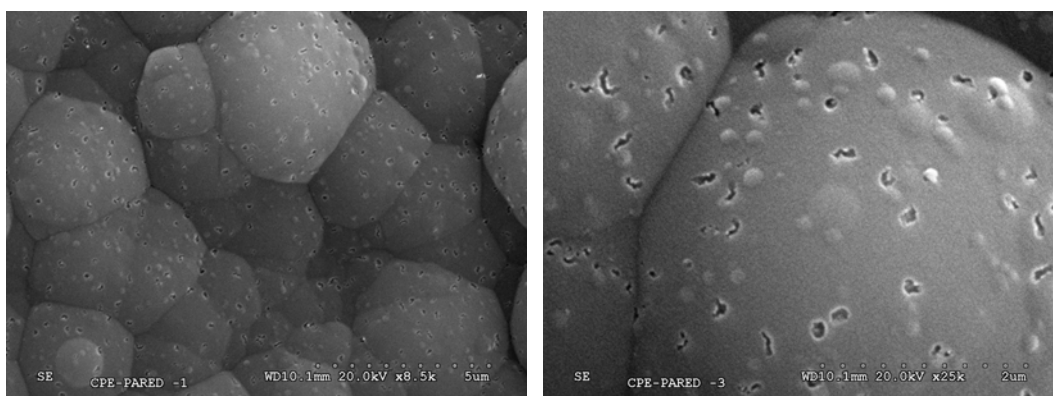


Figura 4.9. Imágenes de SEM de la cara interna de una lámina de carbono pirolítico depositado en la pared del reactor semicontinuo de cuarzo en la pirólisis de LDPE.

El análisis elemental de los dos tipos de sólidos carbonosos obtenidos se muestra en la Tabla 4.4. Ambos presentan un alto porcentaje de carbono elemental, superior al 99 % en peso en la mayoría de las muestras estudiadas. El carbono pirolítico presenta un porcentaje ligeramente superior de carbono e inferior de hidrógeno que el sólido carbonoso recogido en el fondo del reactor. Las diferencias de composición elemental de ambos sólidos carbonosos disminuyen a medida que aumenta la temperatura de pirólisis. Así, la diferencia entre las relaciones atómicas C/H de los dos sólidos carbonosos es de casi 6 unidades para una temperatura de pirólisis de 776 °C, menos de 4 para 860 °C y prácticamente nula para 944 °C. La pared del reactor de cuarzo está directamente expuesta a la radiación de la resistencia del horno, lo cual puede provocar que la temperatura en las paredes del reactor pueda ser mayor que la registrada en el interior del mismo. Esto podría explicar la diferencia en la relación atómica C/H entre el carbono pirolítico y el sólido

carbonoso del fondo del reactor, ya que una mayor temperatura puede provocar una mayor eliminación de heteroátomos, hidrógeno en este caso del sólido carbonoso.

Tabla 4.4. Análisis elemental de los dos tipos de sólidos carbonosos formados en la pirólisis de LDPE en el RSR de cuarzo (caudal: 25 NmL/min y tiempo entre descargas: 63 s.

Temperatura (°C)	Muestra	C (%)	H (%)	C/H atómica
776	Fondo	97,54	1,80	4,53
	Pirolítico	98,92	0,81	10,18
860	Fondo	99,19	0,66	12,52
	Pirolítico	99,42	0,51	16,25
944	Fondo	99,41	0,40	20,71
	Pirolítico	99,31	0,40	20,69

Los perfiles de difracción de rayos X de los dos sólidos se muestran en la Figura 4.10. Se puede observar que el pico de difracción (002) del carbono pirolítico es más intenso y estrecho que el del sólido carbonoso del fondo del reactor, indicando que el primero posee una estructura cristalina algo más ordenada que el segundo. Los parámetros cristalinos obtenidos a partir de estos difractogramas se muestran en la Tabla 4.5, donde se han recogido los valores de posición del pico (002), la anchura a mitad de altura del mismo, así como la distancia interplanar y la altura media de dominio. La distancia interplanar del carbono pirolítico es ligeramente inferior que la del sólido carbonoso del fondo del reactor, lo que sugiere una estructura cristalina más ordenada. Esta diferencia de estructura está relacionada probablemente también la temperatura a la que está expuesto cada tipo de sólido carbonoso.

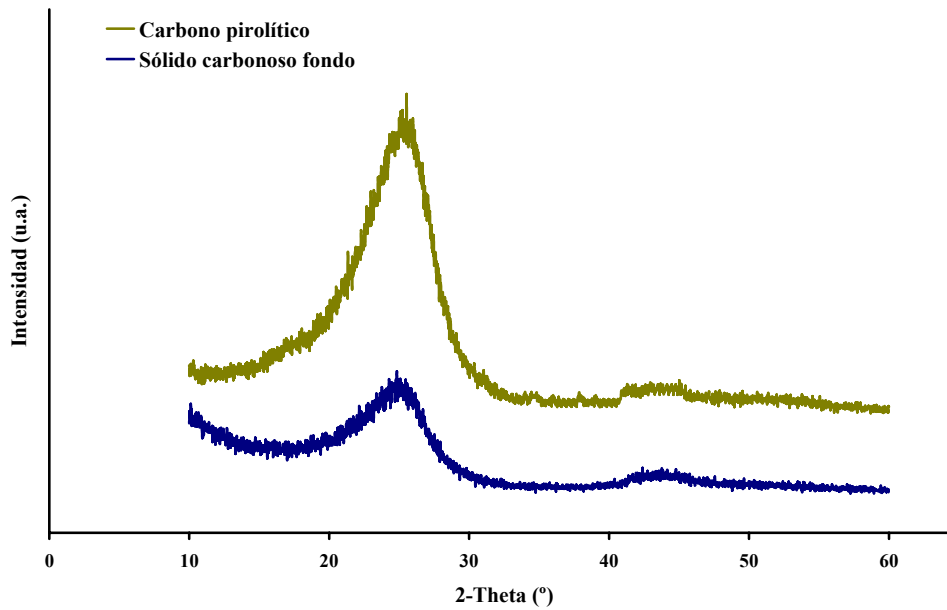


Figura 4.10. Perfil de difracción de Rayos X de los sólidos carbonosos del fondo y pirolítico obtenidos en la pirólisis de LDPE (temperatura: 850 °C, caudal de nitrógeno:10 NmL/min y tiempo entre descargas: 60 s).

Tabla 4.5. Parámetros cristalinos de rayos X de los sólido carbonosos del fondo y pirolítico obtenidos en la pirólisis de LDPE (temperatura: 850 °C, caudal de nitrógeno:10 NmL/min y tiempo entre descargas: 60 s).

Muestra	2-Theta (002)	FWHM (002)	d_{002} (Å)	L_c (Å)
Sólido carbonoso fondo	24,629	5,0508	3,605	2,98
Carbono pirolítico	24,980	6,0452	3,560	2,50

Los dos sólidos carbonosos obtenidos en el RSR presentan características interesantes, si bien el estudio más detallado de la pirólisis expuesto de aquí en adelante, se realizaron con el sólido carbonoso obtenido en el fondo del reactor, por ser éste el obtenido mayoritariamente representando entre un 95 y un 99 % del sólido total obtenido, tal y como se indicó previamente en el apartado 4.3.2.

5. INFLUENCIA DE LAS VARIABLES DE PIRÓLISIS SOBRE LA OBTENCIÓN DE SÓLIDOS CARBONOSOS

5. INFLUENCIA DE LAS VARIABLES DE PIRÓLISIS SOBRE LA OBTENCIÓN DE SÓLIDOS CARBONOSOS

Los estudios previos realizados sobre la obtención de sólidos carbonosos a partir de la pirólisis de LDPE condujeron a la selección del reactor semicontinuo de cuarzo como el sistema más adecuado para este fin. Por ello, el estudio detallado de la influencia de las variables de pirólisis sobre la obtención de sólidos carbonosos mediante pirólisis de LDPE se realizó en este equipo.

5.1. Rendimiento de la pirólisis a sólidos carbonosos

En el proceso de pirólisis de LDPE se obtienen diferentes productos que se pueden agrupar en tres fracciones: gaseosa, líquida y sólida. La proporción en la que se produce cada una de estas fracciones depende del proceso de pirólisis elegido y de las condiciones empleadas, pudiendo modificarse el rendimiento alcanzado (Hernández et al., 2007b; Mastral et al., 2003; Berrueco et al., 2002; Mastral et al., 2002). Este apartado se centra en el estudio de la fracción sólida obtenida, a la que se denomina sólido carbonoso.

En la Tabla 5.1 se recogen los rendimientos de pirólisis a sólidos carbonosos de los 17 ensayos que componen el diseño de experimentos, así como las condiciones de pirólisis utilizadas. Los valores de los rendimientos se encuentran comprendidos entre 15,3 y 49,4 %, siendo la mayoría de ellos superiores al 30 %.

Los estudios sobre pirólisis de LDPE a sólidos carbonosos son muy escasos, encontrándose en la bibliografía valores muy inferiores a los rendimientos presentados. Así, Cozzani et al (1997) obtuvieron rendimientos entre el 4 y 20 % en el estudio de la pirólisis de LDPE en un reactor discontinuo de Inconel[®] para unas temperaturas entre 500 y 800 °C. Las diferencias entre los rendimientos obtenidos por estos autores y los presentados en este trabajo, se deben en gran medida a utilización de un sistema experimental diferente, y a las condiciones de pirólisis empleadas.

Tabla 5.1. Rendimientos a sólidos carbonosos obtenidos en la pirólisis de LDPE.

Experimento	Temperatura (°C)	Caudal de N ₂ (Nml/min)	Tiempo entre descargas (s)	η (%)
PE1	910	40	90	46,6
PE2	910	10	90	46,6
PE3	910	40	35	41,1
PE4	910	10	35	49,4
PE5	810	40	90	31,6
PE6	810	10	90	35,4
PE7	810	40	35	23,6
PE8	810	10	35	28,3
PE9	860	25	63	39,0
PE10	860	25	63	40,0
PE11	860	25	63	36,4
PE12	944	25	63	46,7
PE13	776	25	63	15,3
PE14	860	25	109	42,6
PE15	860	25	16	37,1
PE16	860	50	63	27,0
PE17	860	0	63	47,0

El estudio de la influencia de las variables de pirólisis sobre el rendimiento se realizó comparando los sólidos carbonosos obtenidos en los puntos central (PE9) y estrella (PE12-PE17) del diseño de experimentos (Figura 5.1). La influencia de la temperatura de pirólisis sobre el rendimiento a sólidos carbonosos se puede apreciar en la Figura 5.1 A donde se observa un aumento del rendimiento a medida que aumenta la temperatura. Así el rendimiento pasa de un 15,3 % a un 46,7 % cuando la temperatura aumenta desde 776 °C hasta 944 °C, para unos valores de caudal de nitrógeno y tiempo entre descargas de 25 NmL/min y 63 s, respectivamente. Además, se puede apreciar que esta influencia no es lineal, sino que el aumento de rendimiento se atenúa a medida que aumenta la temperatura. Así, un aumento de la temperatura entre 776 y 860 °C provoca un aumento del rendimiento de 15,3 a 39,0 % (23,7 puntos porcentuales), mientras que entre 860 y 944 °C el aumento de rendimiento es de 39,0 a 46,7 % (7,7 puntos porcentuales). La temperatura de pirólisis influye en las especies presentes en la fase gaseosa que son producidas por las reacciones primarias de pirólisis de LDPE (Conesa et al., 1994). El aumento de la temperatura de pirólisis también favorece las reacciones

secundarias y terciarias que tienen lugar en la fase gaseosa y que dan lugar a la formación de sólido carbonoso (Hernández et al., 2007b; Cozzani, 1997), provocando el aumento de rendimiento de pirólisis a productos sólidos.

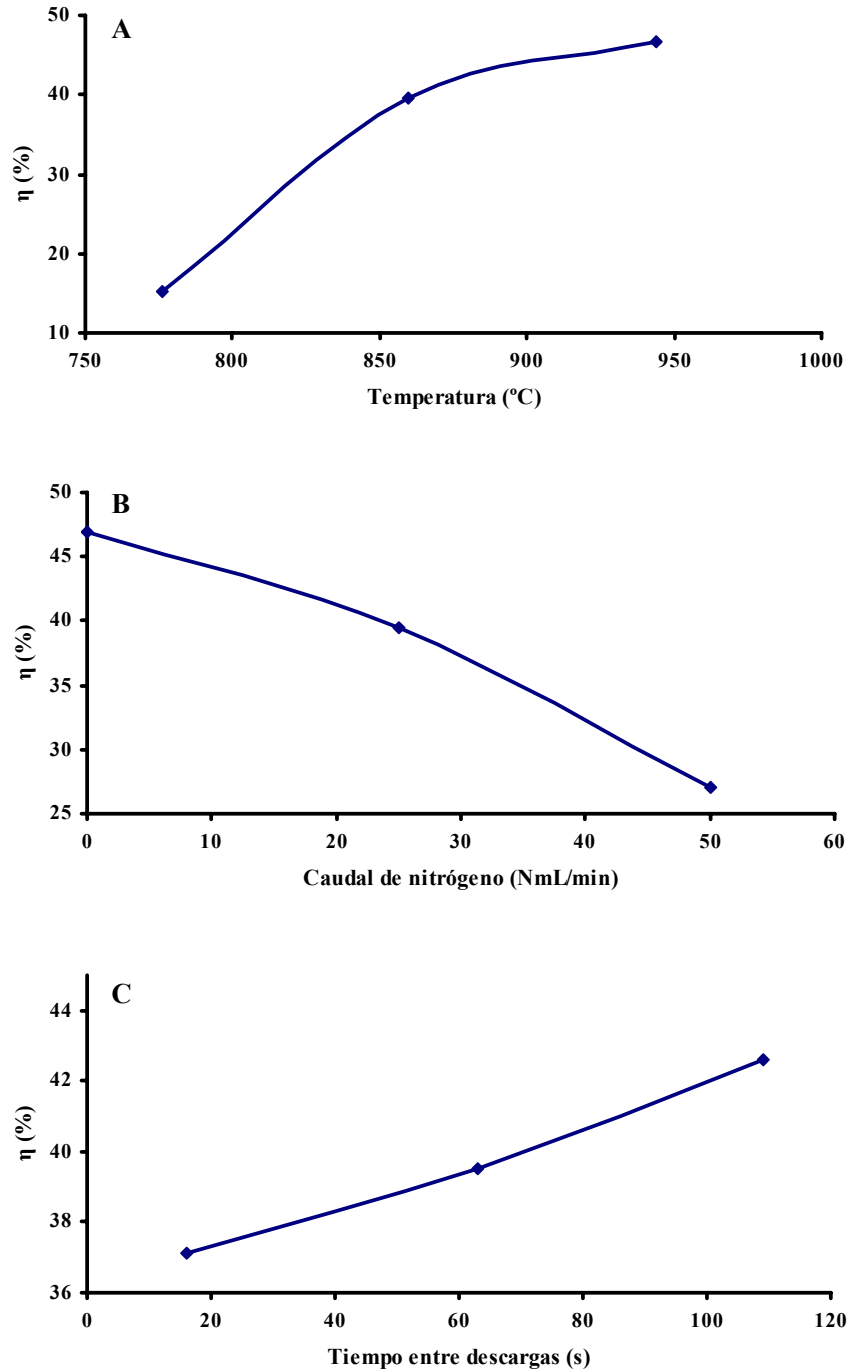


Figura 5.1. Rendimiento de pirólisis a sólidos carbonosos (A) Influencia de la temperatura (caudal de nitrógeno: 25 NmL/min; tiempo entre descargas: 63 s). (B) Influencia del caudal de nitrógeno (temperatura: 860 °C; tiempo entre descargas: 63 s). (C) Influencia del tiempo entre descargas (temperatura: 860 °C; caudal de nitrógeno: 25 NmL/min).

En la Figura 5.1 B se puede observar la influencia del caudal de nitrógeno sobre el rendimiento de la pirólisis a sólidos carbonosos. El rendimiento disminuye a medida que aumenta el caudal de nitrógeno, pasando de un 47,0 a un 27,0 % cuando el caudal de nitrógeno aumenta de 0 a 50 NmL/min, para una temperatura de 860 °C y un tiempo entre descargas de 63 s. El aumento del caudal de nitrógeno reduce el tiempo de residencia y la concentración de los gases en el interior del reactor, lo cual limita las reacciones en la fase gaseosa y consecuentemente disminuye la obtención de sólidos carbonosos (Hernandez et al., 2006; Cozzani et al., 1997).

El aumento del tiempo entre descargas conduce a un mayor rendimiento de pirólisis a sólidos carbonosos (Figura 5.1C), observándose un aumento del rendimiento entre 37,1 y 42,6 % cuando el tiempo entre descargas aumenta de 16 a 109 s, para una temperatura de 860 °C y un caudal de nitrógeno de 25 NmL/min. Al aumentar el tiempo entre descargas se reduce el auto-desplazamiento de los gases del interior del reactor, debido al menor caudal de gases generados durante la pirólisis primaria del LDPE, lo cual conlleva un aumento del tiempo de residencia de los gases. Esto favorece una mayor extensión de las reacciones secundarias y terciarias que llevan a la formación de sólidos carbonosos, de acuerdo con lo expuesto en el caso del caudal de nitrógeno.

El estudio de la influencia de las variables de pirólisis sobre el rendimiento de pirólisis a sólidos carbonosos se realizó además mediante el análisis estadístico de los datos experimentales, calculando los efectos medios de la temperatura (T), caudal de nitrógeno (C) y tiempo entre descargas (t).

Los efectos individuales y mixtos de las variables de pirólisis sobre el rendimiento se encuentran recogidos en la Tabla 5.2, donde se muestra también el error asociado a cada uno de los efectos calculados. Se puede observar que la variable con mayor influencia sobre el rendimiento a sólidos carbonosos es la temperatura (T); el rendimiento aumenta una media de 17,2 puntos porcentuales cuando la temperatura varía del nivel -1 (810 °C) al nivel +1 (910 °C). Una variación del tiempo entre descargas entre los niveles -1 (16 s) y +1 (109 s) supone un aumento medio del rendimiento 4,0 puntos porcentuales. El efecto medio del caudal de nitrógeno se

materializa en una disminución de 7,4 puntos porcentuales de rendimiento cuando dicho caudal varía entre 10 NmL/min (nivel -1) y 40 NmL/min (nivel +1).

La Tabla 5.3 muestra el análisis de varianza de los efectos de las variables de pirólisis sobre el rendimiento a sólidos carbonosos. Las variables principales presentan un grado de significación superior al 95 % (valor de $p < 0,05$). El efecto cruzado de la temperatura y el tiempo entre descargas (Tt), así como el efecto cuadrático de la temperatura (TT) presentan un grado de significación considerable, superando el 85 %. Por el contrario, los efectos cruzados de la temperatura y caudal (TC) y el tiempo entre descargas y el caudal (tC), así como los efectos cuadráticos del tiempo (tt) y caudal (CC) no presentan una significación superior al 85 %. Se han considerado los efectos con grado de significación superior al 85 %, eliminando el resto en el planteamiento de la ecuación de ajuste de los resultados experimentales; el análisis de varianza en estas condiciones se resume en la Tabla 5.4.

Tabla 5.2. Efectos de las variables de pirólisis estudiadas y sus interacciones cruzadas sobre el rendimiento a sólido carbonoso (%) en la pirólisis de LDPE.

Efecto	Valor	Error
T	17,2	$\pm 0,9$
t	4,0	$\pm 0,9$
C	-7,4	$\pm 0,9$
Tt	-3,1	$\pm 1,1$
TC	0,1	$\pm 1,1$
tC	2,3	$\pm 1,1$
TT	-3,8	$\pm 1,0$
tt	2,4	$\pm 1,0$
CC	0,4	$\pm 1,0$
Media	37,5	$\pm 1,0$

Tabla 5.3. Análisis de varianza de los efectos de las variables consideradas sobre el rendimiento a sólidos carbonosos en la pirólisis de LDPE.

Efecto	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados	Distribución F	Valor de P
<i>T</i>	1012,8	1	1012,8	383,15	0,0026
<i>t</i>	53,6	1	53,6	20,27	0,0460
<i>C</i>	186,3	1	186,3	70,47	0,0139
<i>Tt</i>	19,2	1	19,2	7,27	0,1144
<i>TC</i>	0,0	1	0,0	0,00	0,9697
<i>tC</i>	10,6	1	10,6	4,00	0,1834
<i>TT</i>	41,5	1	41,5	15,68	0,0582
<i>tt</i>	16,5	1	16,5	6,26	0,1295
<i>CC</i>	0,5	1	0,5	0,18	0,7189
Falta de ajuste	74,5	5	14,9	5,64	0,1574
Error puro	5,3	2	2,6		
Total	1444,5	16			

R²=94,47 %**Tabla 5.4.** Análisis de varianza de los efectos significativos de las variables consideradas sobre el rendimiento a sólidos carbonosos en la pirólisis de LDPE.

Efecto	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados	Distribución F	Valor de P
<i>T</i>	1012,8	1	1012,8	383,15	0,0026
<i>t</i>	53,6	1	53,6	20,27	0,0460
<i>C</i>	186,3	1	186,3	70,47	0,0139
<i>Tt</i>	19,2	1	19,2	7,27	0,1144
<i>TT</i>	65,4	1	65,4	24,74	0,0582
Falta de ajuste	102,0	9	11,3	4,29	0,1574
Error puro	5,3	2	2,6		
Total	1444,5	16			

R²=92,57 %

El ajuste de los resultados experimentales a una función cuadrática permite obtener la expresión:

$$\eta (\%) = - 830,90 + 1,78402T + 1,04148t - 0,24625C - 0,001127Tt - 0,0008961TT \quad [5.2]$$

La Figura 5.2 muestra la representación de los valores experimentales y los predichos por la ecuación, donde se puede apreciar la validez de la misma.

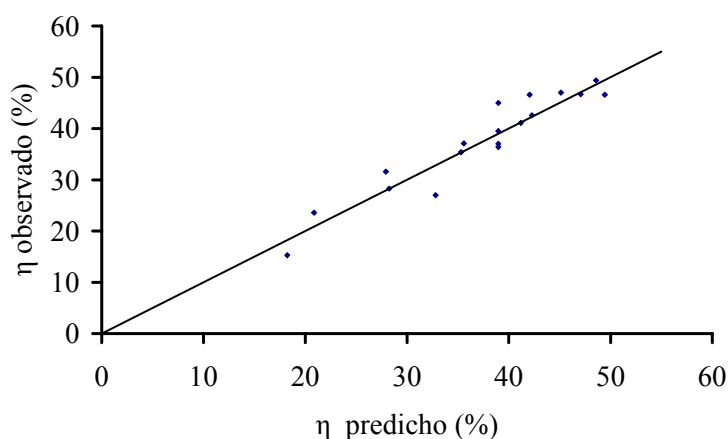


Figura 5.2. Valores experimentales y calculados de a rendimiento.

La ecuación anterior permite generar mapas de contornos donde se representan el rendimiento de pirólisis a sólidos carbonosos en función de las variables de pirólisis tomadas de dos en dos y manteniendo la tercera en su valor central. Los mapas de contornos se pueden ver en la Figura 5.3, Figura 5.4 y Figura 5.5, en los que se pueden observar las mismas tendencias de las variables de pirólisis que las descritas previamente.

En la Figura 5.3 se puede observar el efecto cuadrático de la temperatura sobre el rendimiento, ya que la influencia que presenta es más acusada para valores bajos de temperatura, como se puede deducir de la curvatura de las líneas de contorno. El mapa de contornos para un valor de caudal de nitrógeno de 25 NmL/min (Figura 5.4) muestra que el efecto cruzado entre la temperatura y el tiempo entre descargas, pudiendo observarse que el efecto del tiempo entre descargas sobre el rendimiento de pirólisis es más acusado para valores de temperatura bajos, siendo prácticamente despreciable para temperaturas superiores a 900 °C.

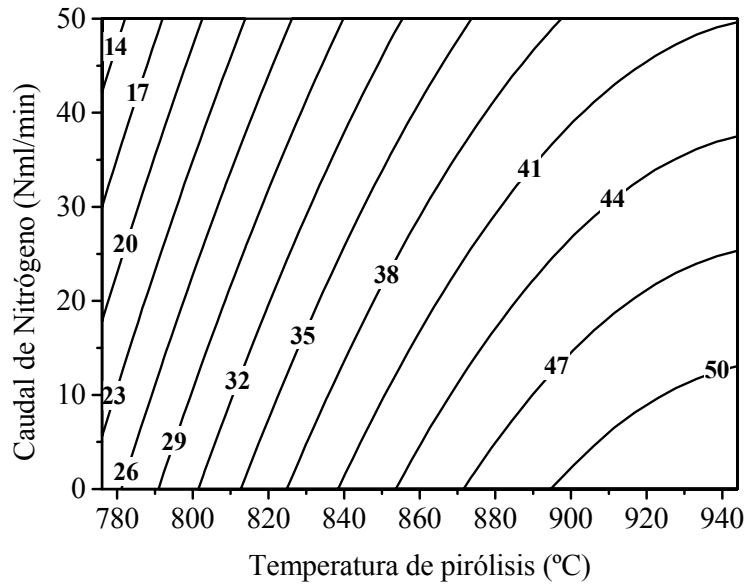


Figura 5.3. Mapa de contornos del rendimiento a sólido carbonoso para $t = 63$ s.

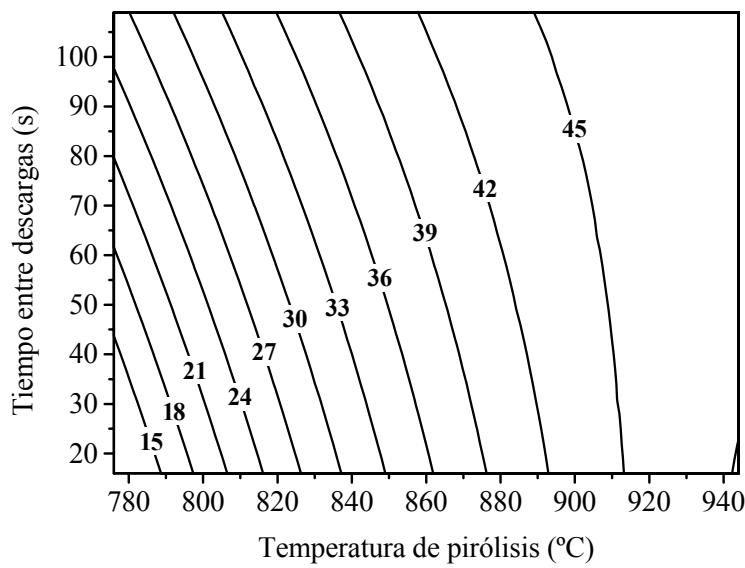


Figura 5.4 Mapa de contornos del rendimiento a sólidos carbonosos para $C = 25$ NmL/min.

En la Figura 5.5 se puede observar una tendencia lineal y prácticamente independiente del tiempo entre descargas empleado. Esta tendencia es coherente con el análisis de varianza realizado, que muestra que los términos cuadráticos de C y t , así como la influencia cruzada Ct no son significativos.

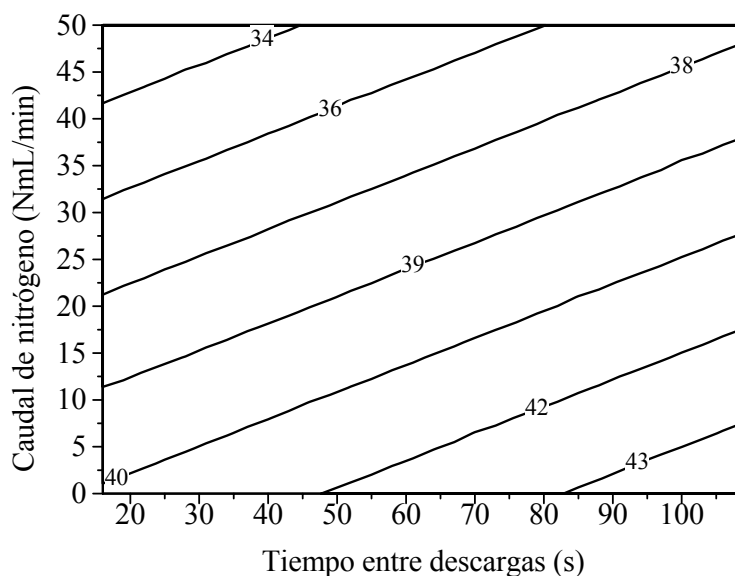


Figura 5.5. Mapa de contornos del rendimiento a sólidos carbonosos para $T= 860\text{ }^{\circ}\text{C}$.

5.2. Composición química elemental de los sólidos carbonosos

Como era de esperar, el análisis elemental de los 17 sólidos carbonosos obtenidos en los experimentos de la Tabla 5.1 revela que el componente principal de los mismos es con mucho, el carbono, mostrando porcentajes en peso de este elemento comprendidos entre el 96,8 y el 99,4 %, tal y como puede observarse en la Tabla 5.5. El porcentaje de hidrógeno de los sólidos carbonosos se encuentra en un intervalo entre el 0,5 y el 1,8 %.

La relación atómica C/H que presentan los sólidos carbonosos obtenidos tiene valores comprendidos entre 4,7 y 20,7. Aso et al. (2004b) obtuvieron relaciones atómicas C/H entre 1,8 y 16,7 en el estudio de los sólidos carbonosos resultantes de la pirólisis de policloruro de vinilo (PVC) y alcohol polifurfuril (PFA), para temperaturas de pirólisis comprendidas entre 600 y 1000 $^{\circ}\text{C}$. Otros autores, como Ruiz (2007), presentan valores de la relación atómica C/H entre 18,0 y 69,0 para los sólidos carbonosos de pirólisis de acetileno y etileno a temperaturas entre 1000 y 1200 $^{\circ}\text{C}$. Dichos valores, sensiblemente superiores a los obtenidos por pirólisis de LDPE en el presente estudio, pueden explicarse por el diferente intervalo de temperaturas empleado

para la obtención de los mismos. Los valores de la relación atómica C/H de carbones minerales sometidos a una temperatura de pirólisis de 920 °C oscilan entre 5,3 y 7,9 (Takagi et al., 2004), inferiores a los obtenidos para la pirólisis de resinas PVC y PFA, y para la de LDPE en el presente trabajo, debido fundamentalmente a la naturaleza diferente de las materias de partida empleadas.

Tabla 5.5. Análisis elemental de los sólidos carbonosos obtenidos en la pirólisis de LDPE.

Muestra	C (%)	H (%)	C/H atómica
PE1	97,34	1,39	5,84
PE2	98,80	0,41	20,08
PE3	98,14	0,88	9,29
PE4	97,93	0,55	14,84
PE5	97,47	1,42	5,72
PE6	96,97	1,10	7,35
PE7	96,85	1,71	4,72
PE8	97,52	1,18	6,89
PE9	99,19	0,66	12,52
PE10	98,91	0,75	10,99
PE11	99,04	0,66	12,51
PE12	99,41	0,40	20,71
PE13	97,54	1,80	4,52
PE14	99,04	0,57	14,48
PE15	96,80	1,60	5,04
PE16	97,04	1,61	5,02
PE17	98,75	0,70	11,76

La Figura 5.6. muestra la influencia de las variables de pirólisis sobre la relación atómica C/H. El aumento de la temperatura de pirólisis conduce a la obtención de sólidos carbonosos con un mayor porcentaje de carbono y menor de hidrógeno, es decir una relación atómica C/H mayor, como puede observarse en la Figura 5.6.A. Así, la relación atómica C/H aumenta de 4,52 a 20,71 cuando la temperatura de pirólisis varía de 774 a 944 °C. También se puede observar que el aumento es prácticamente lineal en el intervalo de temperaturas estudiado.

En la Figura 5.6 B se puede ver la influencia del caudal de nitrógeno sobre la relación atómica C/H, donde se observa que el menor valor corresponde al mayor caudal de nitrógeno, sin embargo no se observa una diferencia apreciable en la relación atómica C/H obtenida para los caudales de 0 y 25 NmL/min. En el caso del tiempo entre descargas (Figura 5.6 C) se puede observar que relación atómica C/H aumenta a medida que lo hace esta variable, con variaciones de 5,07 hasta 14,48 cuando el tiempo entre descargas aumenta de 16 a 109 s.

Dong et al. (2002) estudiaron los mecanismos de formación de sólido carbonoso, diferenciando principalmente dos, dependiendo de los hidrocarburos implicados en cada uno de ellos. Estos autores consideran que los compuestos poliaromáticos obtenidos mediante crecimiento a partir de precursores aromáticos (benceno, naftaleno, etc.) muestran un mayor contenido en hidrógeno y, por tanto, una relación atómica C/H menor que los obtenidos por crecimiento a partir de acetileno, debido a las diferentes rutas químicas que sigue el crecimiento de sólido carbonoso. Por otra parte Vander Wal et al. (2004), en su estudio sobre la estructura de los sólido carbonoso en función de las condiciones de pirólisis, consideran que el aumento de la temperatura de pirólisis, así como el aumento del tiempo de residencia, favorecen el crecimiento de los sólidos carbonosos a través de moléculas de hidrocarburos de bajo peso molecular, siendo el C_2H_2 la especie mayoritaria implicada en el proceso. Considerando los argumentos de estos autores, el aumento de la relación atómica C/H cuando aumenta la temperatura y el tiempo de residencia de los gases (bien por disminución del caudal de nitrógeno, bien por un aumento del tiempo entre descargas) durante la pirólisis de LDPE puede ser debido a que el crecimiento de los sólidos carbonosos para altas temperaturas y tiempos de residencia tiene lugar a través de hidrocarburos de bajo peso molecular, especialmente C_2H_2 .

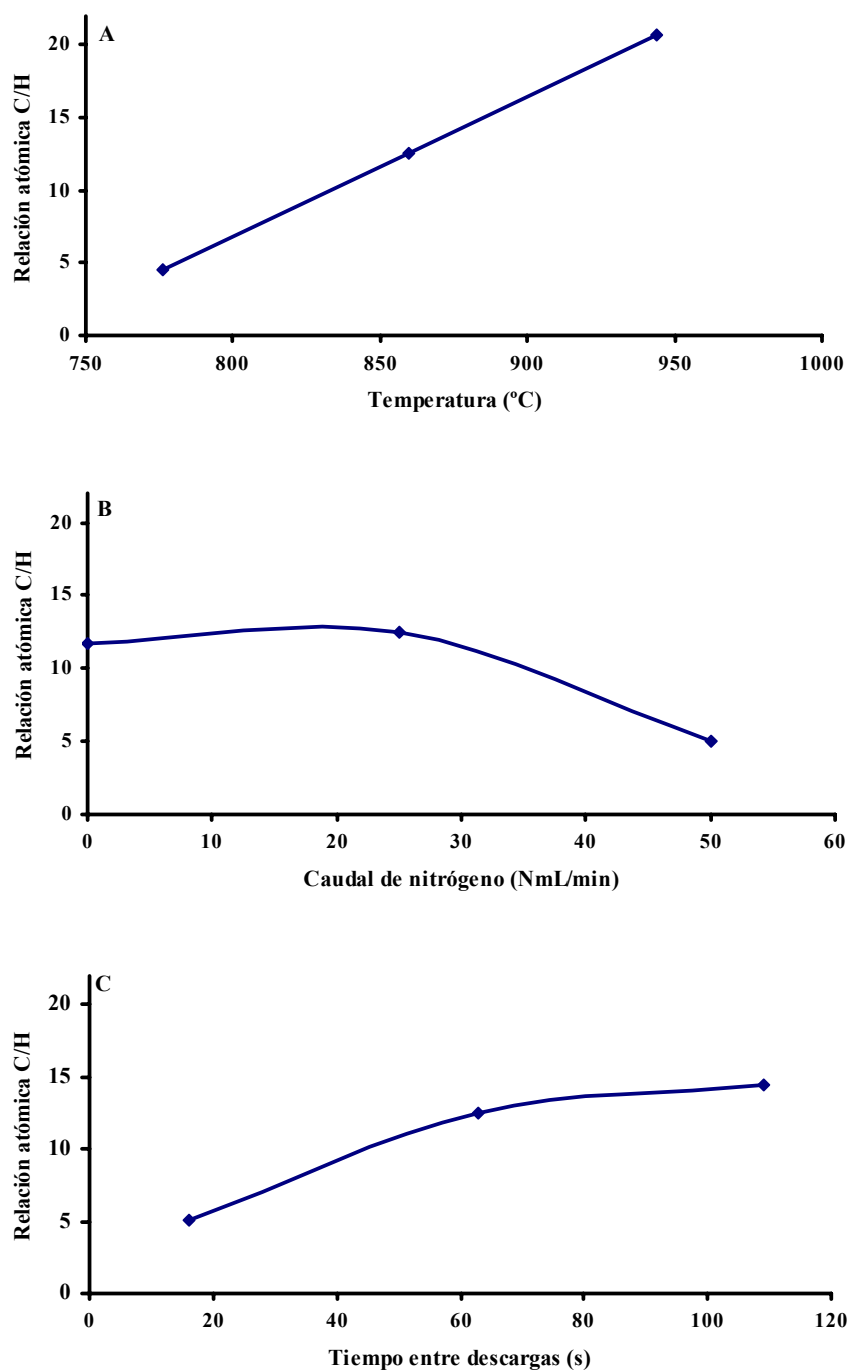


Figura 5.6. Relación atómica C/H. (A): Influencia de la temperatura (caudal de nitrógeno: 25 NmL/min; tiempo entre descargas: 63 s). (B) Influencia del caudal de nitrógeno (temperatura: 860 °C; tiempo entre descargas: 63 s). (C) Influencia del tiempo entre descargas (temperatura: 860 °C; caudal de nitrógeno: 25 NmL/min).

La Tabla 5.6 muestra los efectos medios de las variables de pirólisis sobre la relación atómica C/H de los sólidos carbonosos estudiados, donde puede observarse que el efecto medio de la temperatura de pirólisis cuando ésta varía entre el nivel -1 y +1 (810-910 °C) es de 7,69. En el caso del tiempo entre descargas, el efecto medio entre el nivel -1 y +1 (35 y 90 s, respectivamente) es de 2,79 puntos porcentuales y el efecto medio del caudal de nitrógeno entre los dos niveles (10-40 NmL/min) es de -5,10 puntos.

Tabla 5.6. Efectos de las variables de pirólisis estudiadas y sus interacciones, sobre la relación atómica C/H.

Efecto	Valor	Error
<i>T</i>	7,69	± 0,47
<i>t</i>	2,79	± 0,47
<i>C</i>	-5,10	± 0,47
<i>Tt</i>	0,06	± 0,62
<i>TC</i>	-3,98	± 0,62
<i>tC</i>	-2,02	± 0,62
<i>TT</i>	0,07	± 0,52
<i>tt</i>	-1,95	± 0, 52
<i>CC</i>	-2,92	± 0, 52
Media	12,06	± 0,51

El análisis de varianza de los efectos de las variables de pirólisis sobre la relación atómica C/H se muestra en la Tabla 5.7, donde se puede apreciar el alto grado de significación que presentan los efectos principales de las tres variables consideradas (mayor del 97 %). Los efectos cruzados del caudal de nitrógeno, tanto con la temperatura (*TC*) como con el tiempo entre descargas (*tC*), también presentan una significación importante, mayor del 90 %; sin embargo el efecto cruzado de la temperatura con el tiempo entre descargas (*Tt*) es prácticamente insignificante. Respecto a los efectos cuadráticos, se aprecia que los correspondientes al caudal (*CC*) y tiempo entre descargas (*tt*) son significativos, mientras que el de la temperatura (*TT*) no lo es. Por tanto, estos efectos no se tienen en cuenta en la ecuación final propuesta para describir los efectos de las variables consideradas sobre la relación atómica C/H de los

sólidos carbonosos obtenidos por pirólisis de LDPE. El análisis de varianza para los efectos significativos considerados en la ecuación se muestra en la Tabla 5.8.

Tabla 5.7. Análisis de varianza de los efectos de las variables consideradas sobre la relación atómica C/H de los sólidos carbonosos resultantes.

Efecto	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados	Distribución F	Valor de P
<i>T</i>	201,96	1	201,96	260,52	0,0038
<i>t</i>	26,56	1	26,56	34,26	0,0280
<i>C</i>	88,91	1	88,91	114,68	0,0086
<i>Tt</i>	0,01	1	0,01	0,01	0,9310
<i>TC</i>	31,64	1	31,64	40,81	0,0236
<i>tC</i>	8,14	1	8,14	10,50	0,0835
<i>TT</i>	0,01	1	0,01	0,02	0,9110
<i>tt</i>	10,73	1	10,73	13,85	0,0652
<i>CC</i>	24,04	1	24,04	31,00	0,0308
Falta de ajuste	43,79	5	8,76	11,30	0,0833
Error puro	1,55	2	0,78		
Total	434,78	16			

$R^2=89,57\%$

Tabla 5.8. Análisis de varianza de los efectos significativos de las variables consideradas sobre la relación atómica C/H de los sólidos carbonosos resultantes.

Efecto	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados	Distribución F	Valor de P
<i>T</i>	201,96	1	201,96	260,52	0,0038
<i>t</i>	26,56	1	26,56	34,26	0,0280
<i>C</i>	88,91	1	88,91	114,68	0,0086
<i>TC</i>	31,64	1	31,64	40,81	0,0236
<i>tC</i>	8,14	1	8,14	10,50	0,0835
<i>tt</i>	12,00	1	12,00	15,48	0,0589
<i>CC</i>	26,69	1	26,69	34,43	0,0278
Falta de ajuste	43,81	7	6,26	8,07	0,1146
Error puro	1,55	2	0,78		
Total	434,78	16			

$R^2=89,57\%$

La expresión obtenida por ajuste de los resultados experimentales viene dada por:

$$\eta (\%) = - 122,965 + 0,143203T + 0,27478t + 2,58986C - 0,00265167TC - 0,0024454tC - 0,00130344tt - 0,00653376CC \quad [5.3]$$

Su validez se puede apreciar en la Figura 5.7, que muestra la representación de los valores experimentales frente a los valores calculados.

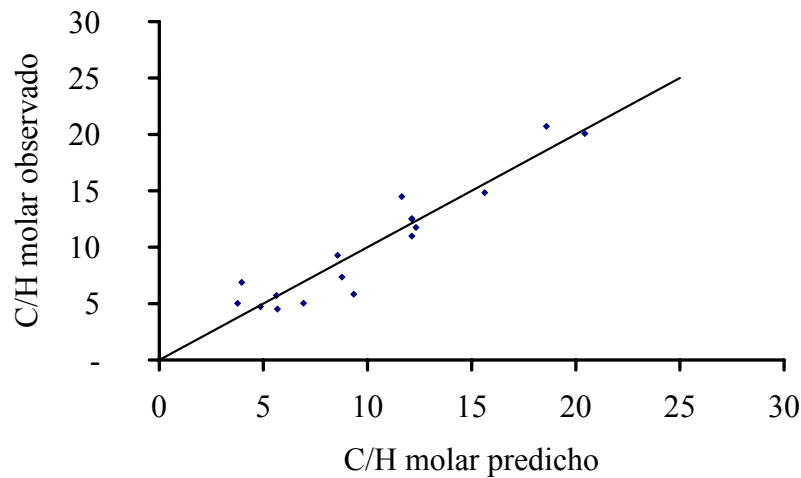


Figura 5.7. Valores experimentales y calculados de a relación atómica C/H.

A partir de la ecuación obtenida se representan los mapas de contornos de la Figura 5.8, Figura 5.9 y Figura 5.10. La primera corresponde al mapa de contornos obtenido para un tiempo entre descargas de 63 s y en ella puede verse que la interacción entre la temperatura y el caudal de nitrógeno es notoria, ya que se puede observar cómo el aumento de la relación atómica C/H a medida que disminuye el caudal de nitrógeno es mucho más acusado para temperaturas altas.

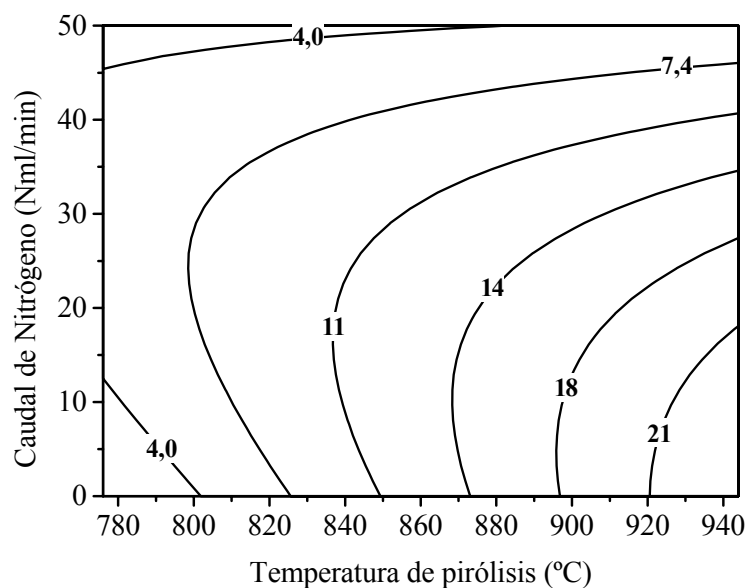


Figura 5.8. Mapa de contornos de la relación atómica C/H para $t = 63$ s.

La Figura 5.9 muestra el mapa de contornos para un valor de caudal de nitrógeno de 25 NmL/min, donde se puede observar que el aumento del tiempo entre descargas influye sobre la relación atómica C/H. En la Figura 5.10, se pueden observar el efecto cruzado del caudal de nitrógeno y tiempo entre descargas, donde la relación C/H aumenta con el tiempo entre descargas, siendo el aumento mayor para caudales de nitrógeno bajos (0-25 NmL/min). Asimismo, se puede observar que dicha relación disminuye conforme aumenta el caudal de nitrógeno, siendo el efecto más acusado cuanto mayor es el tiempo entre descargas.

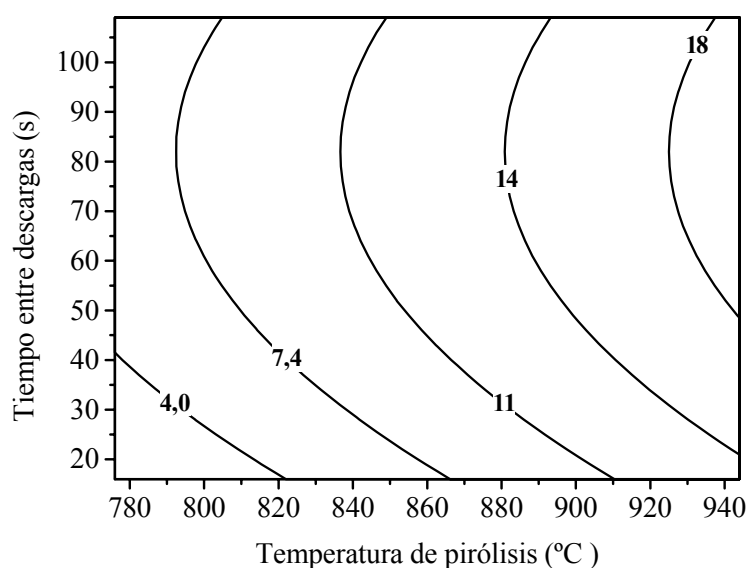


Figura 5.9. Mapa de contornos de la relación atómica C/H para $C = 25$ NmL/min

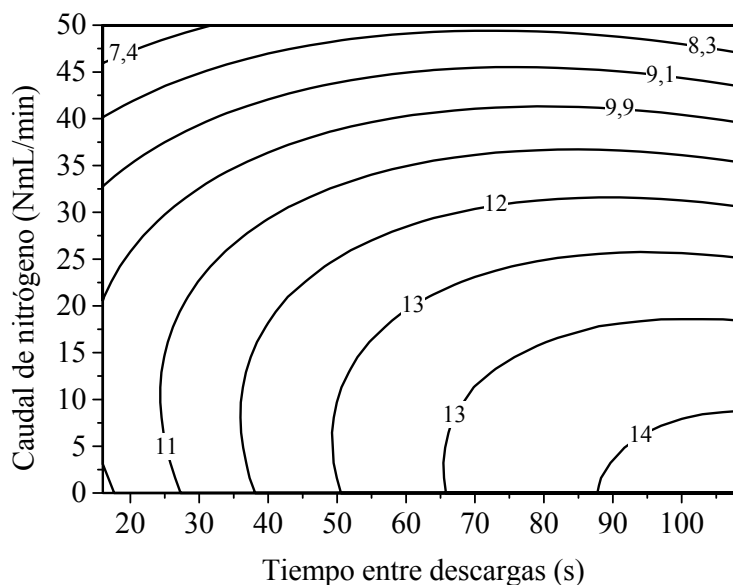


Figura 5.10. Mapa de contornos de la relación atómica C/H para $T = 860$ °C.

5.3. Estudio morfológico

La morfología de los sólidos carbonosos obtenidos en la pirólisis de LDPE se estudió mediante microscopia electrónica de barrido (SEM). En la Figura 5.11 se muestran las imágenes de SEM características de los productos sólidos resultantes de los experimentos realizados en el reactor semicontinuo de cuarzo. Se puede observar que los sólidos carbonosos están formados por agregados de partículas esféricas cuya superficie aparece prácticamente lisa y cuyas unidades se aglomeran formando cadenas ramificadas. El aspecto morfológico que presentan estos sólidos es el resultado del crecimiento por coalescencia de dos o más partículas inicialmente formadas y el posterior crecimiento superficial de los agregados, dando lugar a que las esferas estén unidas por una capa continua de sólido carbonoso depositado (Frenklach et al., 2002).

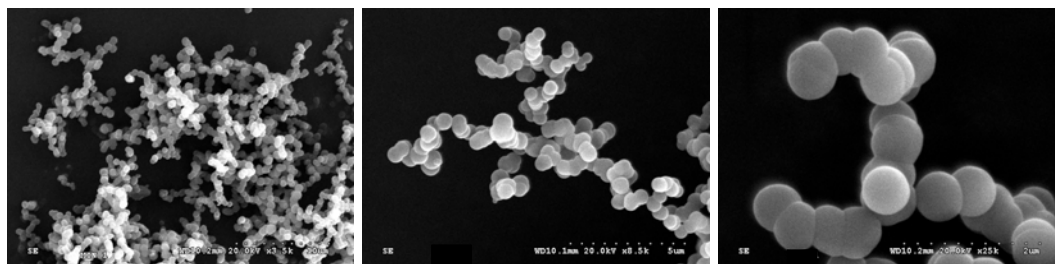


Figura 5.11. Imágenes SEM del sólido carbonoso obtenido por pirólisis de LDPE en el RSR (T : 860 °C, C : 25 NmL/min y t : 63 s).

En la bibliografía se describen sólidos carbonosos con estructuras similares obtenidos en la pirólisis de diferentes hidrocarburos: estireno, tolueno, benceno, hexano, ciclohexano, eteno (Jin et al., 2005), pentano xileno, difenilmetano, antraceno (Pol et al., 2006), entre otros. La pirólisis de LDPE tiene lugar a través de una primera etapa de craqueo del polímero en moléculas de menor peso molecular, entre las que se encuentran las anteriormente mencionadas. Así, las siguientes etapas de pirólisis de LDPE, que comprenden las reacciones secundarias y terciarias para dar lugar a sólidos carbonosos, pueden seguir mecanismos similares a los sufridos por los hidrocarburos anteriormente mencionados. La morfología de los sólidos carbonosos obtenidos a partir de polietilentereftalato (PET) es semejante a la obtenida en la pirólisis de LDPE (Qiao et al., 2006). Asimismo, la morfología de los sólidos carbonosos obtenidos también es semejante a la descrita por algunos autores para negros de humo y soot (Hess y Charles, 1993, Mendiara, 2006).

La Figura 5.12 recoge las imágenes de SEM de los sólidos carbonosos obtenidos a diferentes temperaturas de pirólisis, para un valor de caudal de nitrógeno de 25 NmL/min y un tiempo entre descargas de LDPE de 63 s. Se puede observar que las imágenes tomadas de los tres sólidos carbonosos son muy similares, mostrando tamaños de partícula comprendidos entre 700 y 1.200 nm. El sólido carbonoso obtenido a la temperatura más alta (944 °C) presenta un diámetro medio de partícula ligeramente superior que los obtenidos a menor temperatura. Así, a 774 °C se obtiene un diámetro medio de partícula de 750 nm, mientras que a 944 °C éste llega a 1.200 nm.

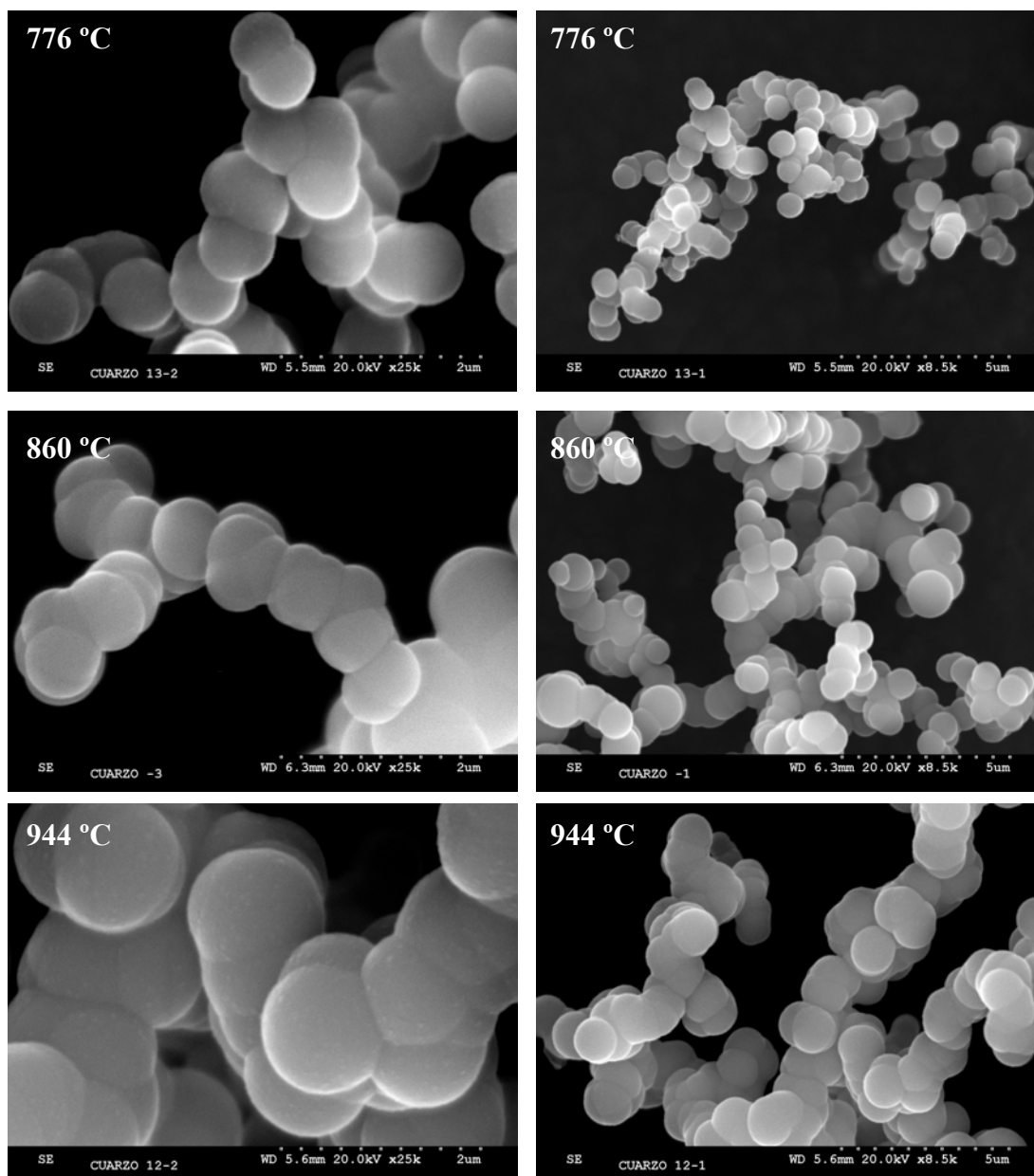


Figura 5.12. Imágenes SEM de los sólidos carbonosos obtenidos por pirólisis de LDPE en el RSR a distintas temperaturas (caudal de nitrógeno 25 NmL/min y tiempo entre descargas 63 s).

Las imágenes SEM de los sólidos carbonosos obtenidos con diferentes caudales de nitrógeno pueden verse en la Figura 5.13. Estas imágenes muestran una gran similitud en cuanto a la morfología de los tres sólidos carbonosos, excepto en el caso del obtenido con el mayor caudal de nitrógeno (0 NmL/min) que presenta un grado de agregación de esferas mayor. La morfología del sólido carbonoso obtenido con el mayor caudal de nitrógeno presenta regiones menos uniformes que el resto, llegando a perder la estructura de cadenas de esferas bien definidas y formando una estructura más heterogénea.

La influencia del tiempo entre descargas de LDPE sobre la morfología de los sólidos carbonosos se puede ver en la Figura 5.14, donde se muestran las imágenes SEM de los sólidos carbonosos obtenidos con 16, 63 y 109 s. Se aprecia que el sólido obtenido para el tiempo entre descargas menor (16 s) presenta una aglomeración mayor de partículas, mostrando una morfología similar a la observada en el caso del sólido carbonoso obtenido con menor caudal de nitrógeno, cuyo aspecto de esferas más compacto hace que presente regiones de esferas más deformadas con una alta heterogeneidad en cuanto a la forma de las partículas.

El aumento del caudal de nitrógeno empleado en la pirólisis de LDPE disminuye el tiempo de residencia de los gases producidos en las reacciones primarias de pirólisis y su concentración en el interior del reactor, lo que condiciona las reacciones secundarias y terciarias y, por tanto, el mecanismo de crecimiento de las partículas de carbón. Así, parece favorecer la coalescencia de las partículas carbonosas iniciales, formando sólidos con menor grado de fractalización. Las mismas consideraciones caben para el tiempo entre descargas de LDPE, cuyo aumento disminuye también el tiempo de residencia de los gases en el interior del reactor y su concentración.

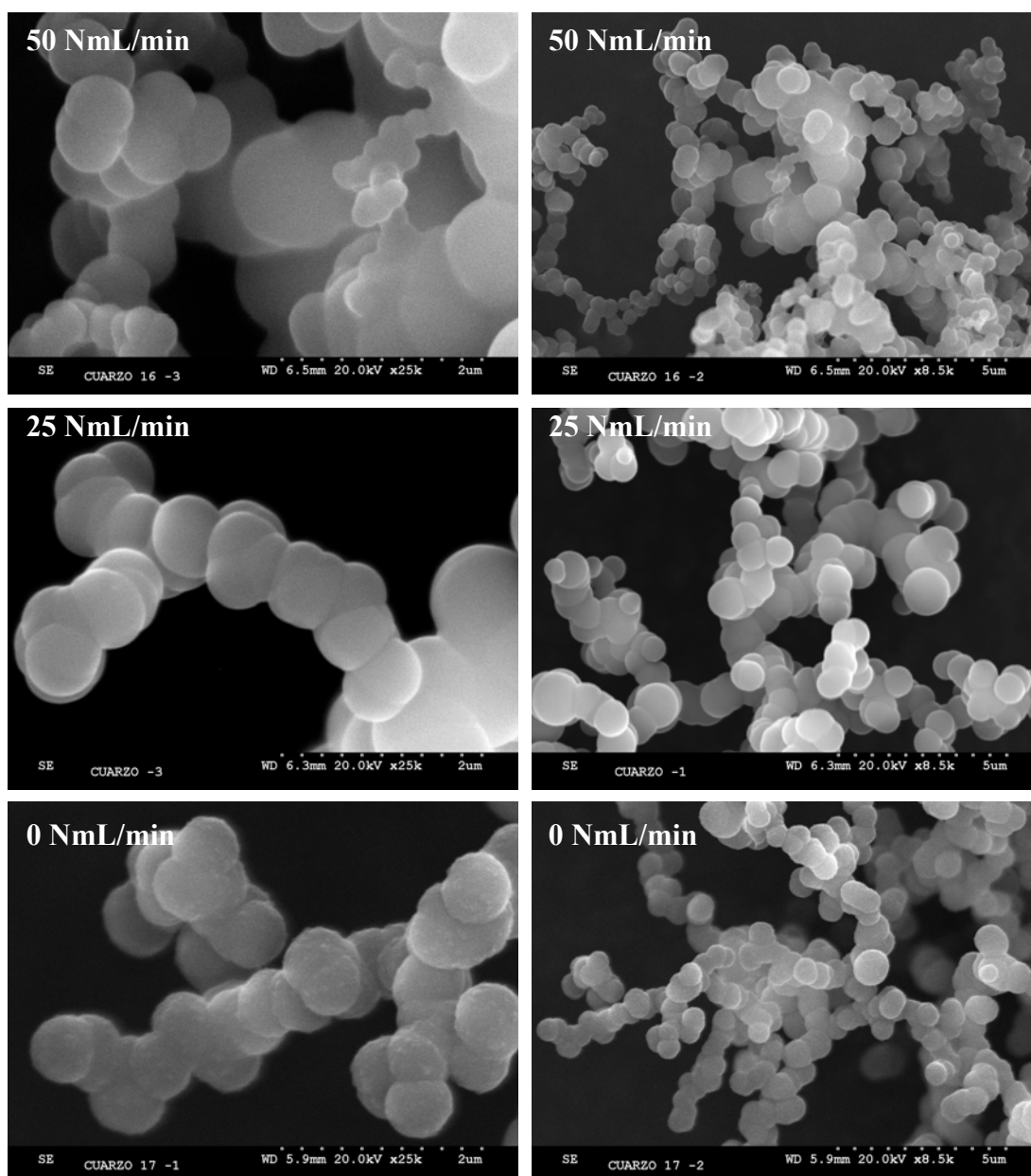


Figura 5.13 Imágenes SEM de los sólidos carbonosos obtenidos por pirólisis de LDPE en el RSR, con distintos caudales de nitrógeno (temperatura 860 °C y tiempo entre descargas 63 s).

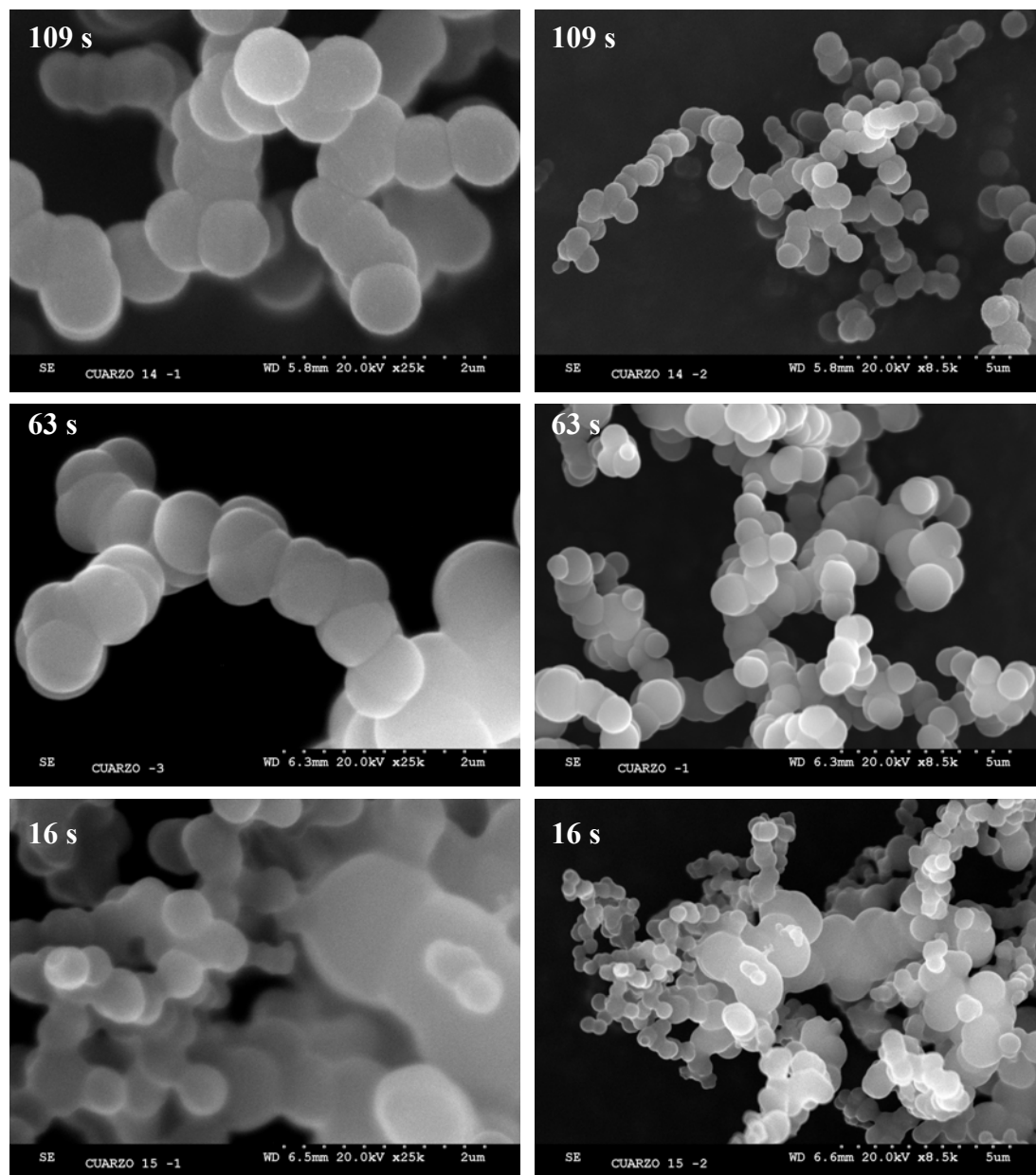


Figura 5.14 Imágenes SEM de los sólidos carbonosos obtenidos por pirólisis de LDPE en el RSR con distintos tiempos entre descargas (temperatura 860 °C y caudal de nitrógeno 25 NmL/min).

Efectos similares de las variables de pirólisis sobre la morfología de los sólidos carbonoso han sido descritos por otros autores, como Jin et al. (2005) que estudiaron la caracterización de las esferas carbonosas producidas por pirólisis de diferentes hidrocarburos (estireno, tolueno, benceno, hexano, ciclohexano y eteno) con temperaturas comprendidas entre 900 y 1.200 °C. Estos autores observaron que el aumento de temperatura no influye significativamente en la morfología de las esferas obtenidas, mientras que el aumento del caudal de alimentación de hidrocarburo produce un aumento de la aglomeración de las partículas esféricas.

5.4. Estudio mediante difracción de rayos X

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica que ha sido muy utilizada en la caracterización de una amplia gama de sólidos carbonosos (Cuesta et al., 1998) tales como carbones turbostráticos (Li et al., 2007), sólidos tipo “soot” (Braun et al., 2005) y carbones minerales (Lu et al., 2001; Feret, 1998), entre otros.

Los sólidos carbonosos obtenidos por pirólisis de LDPE para diferentes condiciones de operación (PE1-PE17) fueron analizados mediante difracción de rayos X para unos valores de ángulo $2\theta^\circ$ comprendidos entre 5 y 60° . El Anexo I recoge los perfiles de difracción de todos los sólidos carbonosos estudiados, poniéndose de manifiesto que todos ellos resultan muy similares. La Figura 5.15 muestra, a modo de ejemplo, el perfil de difracción obtenido para la muestra PE2. Se puede observar la presencia del pico principal (002) en la región de ángulos bajos ($2\theta^\circ = 15-35^\circ$), centrado en torno a un valor de 2θ de 25° , que es el pico característico de sólidos carbonosos. La posición de este pico y la anchura a la mitad de su altura permiten conocer el valor de la distancia interplanar (d_{002}) y de la altura del dominio cristalino (L_c) a través de las ecuaciones de Bragg y de Scherrer respectivamente (Stanjek y Häusler, 2004). Por otra parte, el diámetro medio de los dominios cristalinos presentes en el sólido carbonoso (L_a) se puede calcular a partir de la posición y de la anchura a mitad de la altura del pico (100), que aparece para valores de $2\theta^\circ$ en torno a $43,5^\circ$.

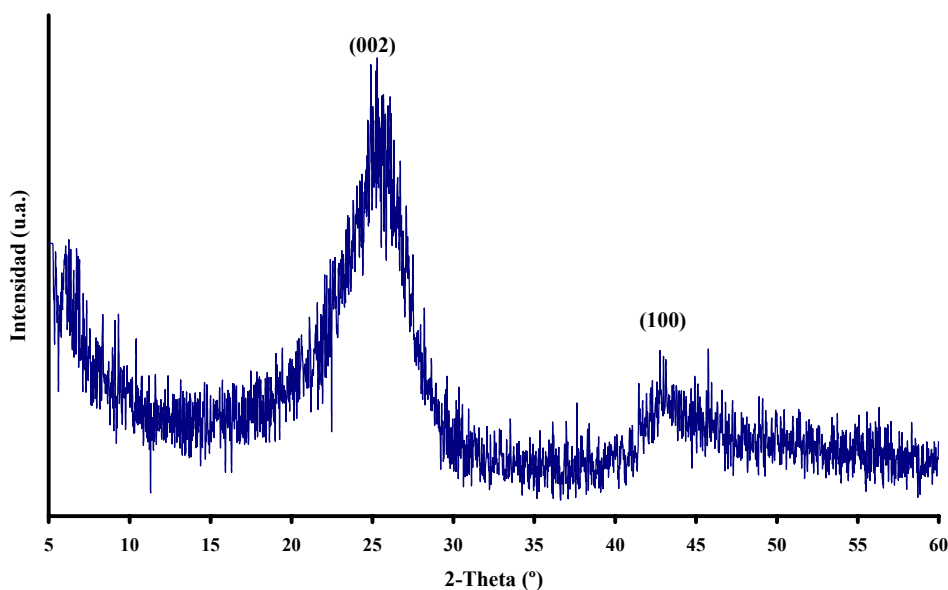


Figura 5.15. Perfil de difracción de rayos X del sólido carbonoso PE2.

En la Tabla 5.9 se muestran los parámetros principales de difracción de rayos X para todas las muestras de sólidos carbonosos obtenidas en la pirólisis de LDPE. Así, se recogen los valores de la posición del pico (002) y su anchura a mitad de altura (FWHM), la distancia interplanar de las capas de grafeno (d_{002}), la altura de los dominios cristalinos (L_c), la posición del pico (100), su anchura a mitad de altura y el diámetro medio de dominio cristalino (L_a). Los valores presentados muestran variaciones pequeñas para el intervalo de condiciones de pirólisis estudiado. Así, la posición del pico (002) presenta valores entre 25,284 y 25,671°, la distancia interplanar varía entre 3,467 y 3,527 Å, la altura de dominio cristalino comprende valores entre 12,1 y 17,6 Å. En el caso del diámetro medio cristalino se observan variaciones mayores comprendidas entre 17,3 y 37,5 Å.

Tabla 5.9. Parámetros cristalinos de difracción de rayos X para los sólidos carbonosos obtenidos por pirólisis de LDPE.

Muestra	2-Theta (002) (°)	FWHM (002) (°)	d_{002} (Å)	L_c (Å)	2-Theta (100) (°)	FWHM (100) (°)	L_a (Å)
PE1	25,637	4,906	3,472	16,4	43,450	4,782	36,6
PE2	25,671	4,572	3,467	17,6	42,739	5,988	29,1
PE3	25,385	5,970	3,506	13,5	43,432	4,658	37,5
PE4	25,617	4,670	3,475	17,2	43,038	5,381	32,4
PE5	25,633	5,144	3,473	15,7	42,850	6,518	26,8
PE6	25,451	5,382	3,497	15,0	44,315	6,187	28,3
PE7	25,284	6,034	3,520	13,3	42,900	8,745	20,0
PE8	25,418	6,602	3,501	12,2	43,067	6,265	27,9
PE9	25,368	5,684	3,508	14,2	43,267	6,292	27,8
PE10	25,228	6,677	3,527	12,1	43,334	8,149	21,4
PE11	25,498	5,312	3,491	15,2	42,892	6,480	26,9
PE12	25,435	5,396	3,499	14,9	42,981	5,165	33,8
PE13	25,348	6,328	3,511	12,7	43,172	10,090	17,3
PE14	25,621	5,619	3,474	14,3	42,928	7,048	24,8
PE15	25,355	6,196	3,510	13,0	43,121	8,250	21,2
PE16	25,285	6,086	3,520	13,2	43,173	6,525	26,8
PE17	25,561	5,092	3,482	15,8	43,074	5,827	30,0

En la Figura 5.16 se puede observar la variación de la posición del pico (002) y de la distancia interplanar (d_{002}) con la temperatura, caudal de nitrógeno y tiempo entre descargas utilizados en la pirólisis. Se aprecia que la posición del pico (002) aumenta a medida que lo hace la temperatura y el tiempo entre descargas, y disminuye con el caudal de nitrógeno. La distancia interplanar, en cambio, presenta una tendencia inversa, disminuye a medida que aumenta la temperatura y el tiempo entre descargas, y aumenta con el caudal de nitrógeno. En cuanto al tiempo entre descargas, es destacable su influencia, sobre todo cuando dicha variable adopta su valor más alto (109 s).

La dependencia de los parámetros de tamaño cristalino con las condiciones de pirólisis puede verse en la Figura 5.17, en la que se han representado los valores de L_c y L_a en función de la temperatura, caudal de nitrógeno y tiempo entre descargas. Se puede apreciar como ambos parámetros aumentan con la temperatura y el tiempo entre

descargas, y disminuyen cuando aumenta el caudal de nitrógeno. Cabe notar, que en el caso de la influencia del tiempo entre descargas el efecto es menos acusado.

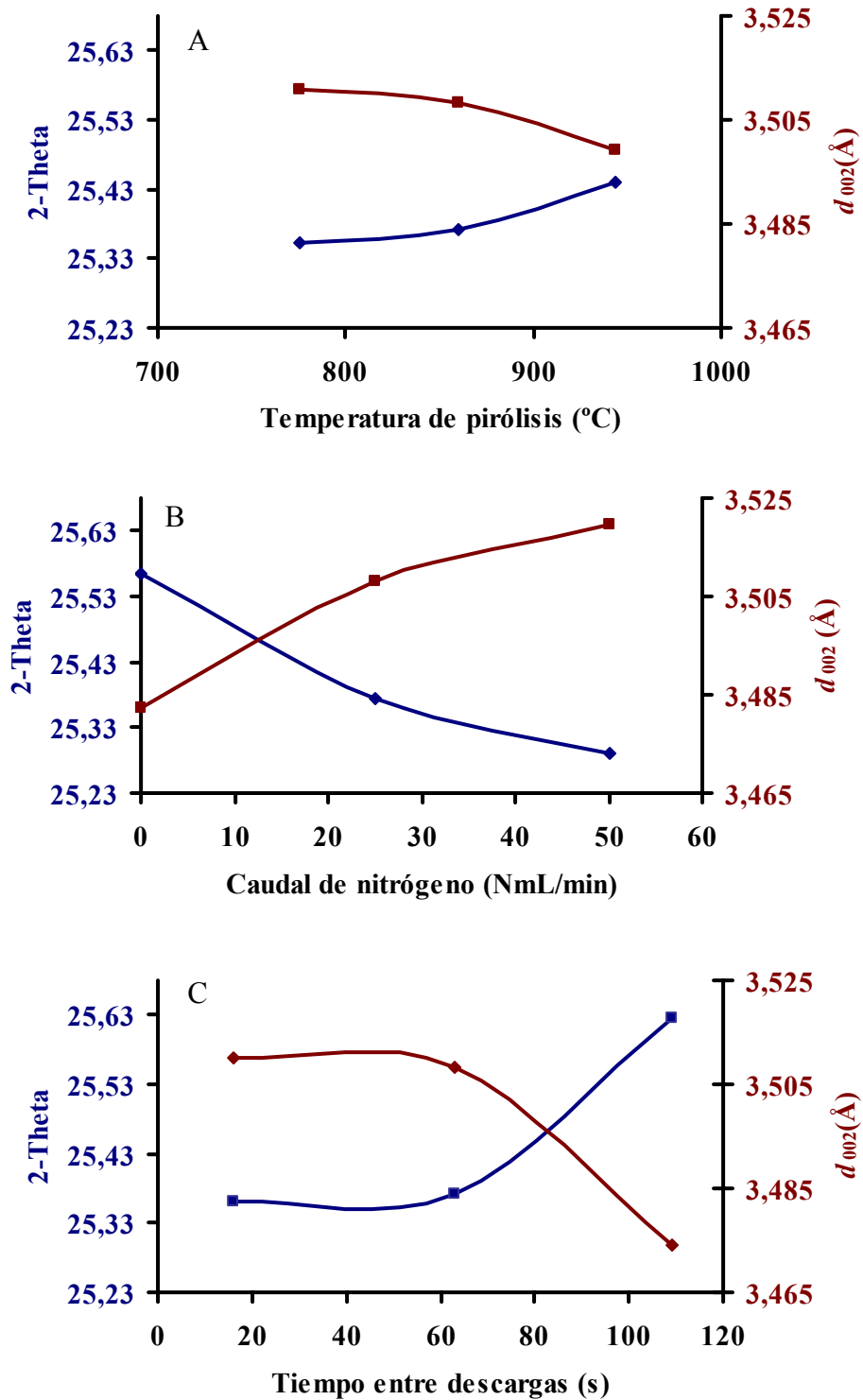


Figura 5.16. Influencia de las condiciones de pirólisis sobre d_{002} y ángulo (002) de los sólidos carbonosos. (A) C: 25 NmL/min, t : 63 s; (B) T : 860 °C, t : 63 s; (C) T : 860 °C, C: 25 NmL/min.

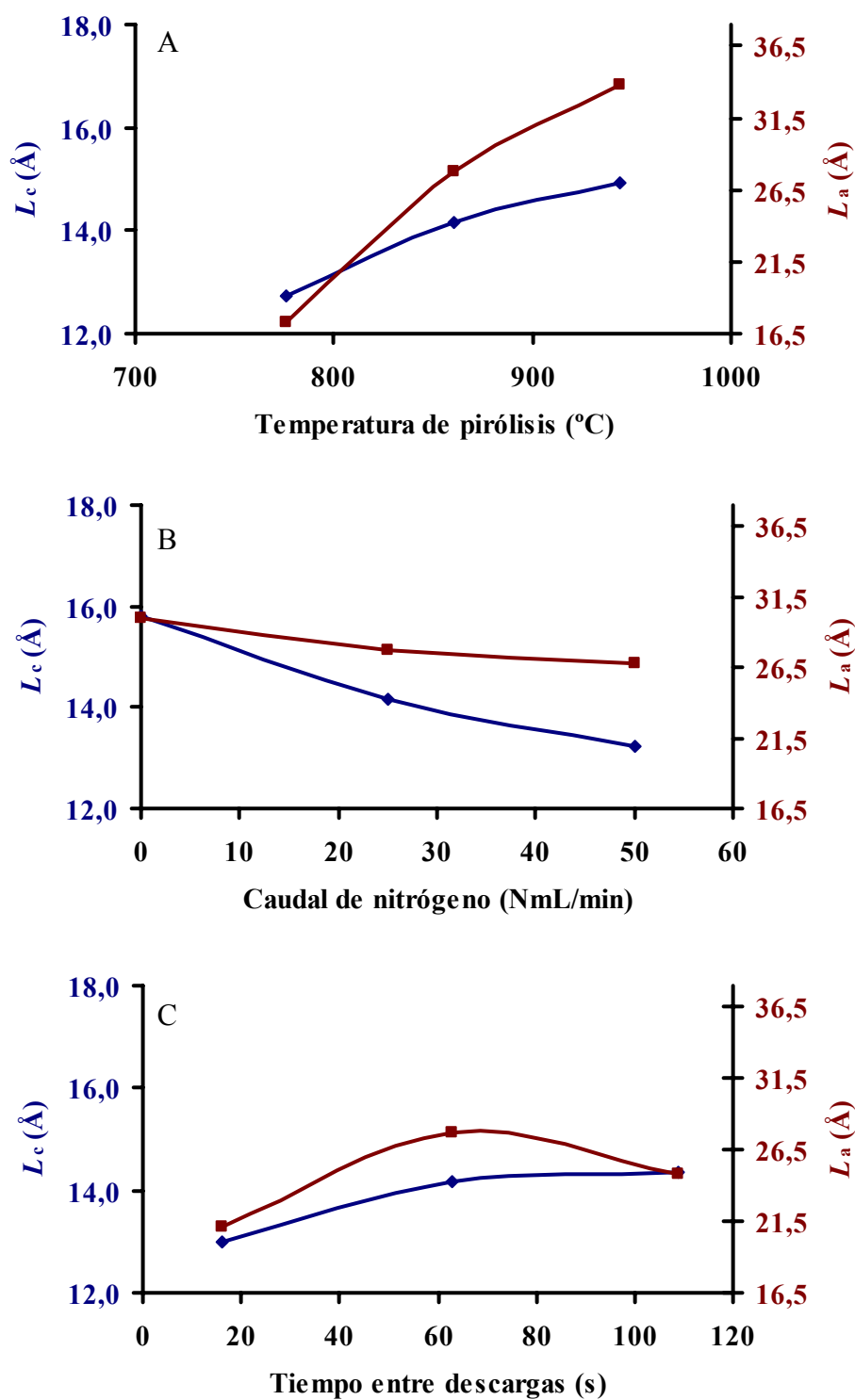


Figura 5.17. Influencia de las condiciones de pirólisis sobre, L_c y L_a . (A) C : 25 NmL/min, t : 63 s; (B) T : 860 °C, t : 63 s; (C) T : 860 °C, C : 25 NmL/min.

Los sólidos carbonosos que presentan unos valores de posición del pico (002) mayores, d_{002} menores y L_c mayores, son sólidos carbonosos que poseen un mayor orden en su estructura en dos dimensiones (Marchand, 1986), ya que se encuentran más cerca de los valores del grafito. Por tanto, según se desprende del estudio de los efectos sobre estos parámetros, el aumento de la temperatura de pirólisis y del tiempo entre descargas en la alimentación de LDPE, así como la disminución del caudal de nitrógeno, favorecen la formación de sólidos carbonosos más ordenados en dos dimensiones.

Las temperaturas de pirólisis bajas favorecen la formación de hidrocarburos poliaromáticos (PAH) (Vander Wal et al., 2004; Wang et al. 1997), que serán las especies principales que contribuyen al crecimiento de las partículas y que pueden ser de una amplia variedad. La adición de las mismas a la superficie de las partículas puede dar lugar a la formación de pequeños segmentos grafiticos altamente desordenados y desconectados entre sí, lo que da conduce a un sólido con una estructura desordenada. Sin embargo, las temperaturas de pirólisis altas favorecen la descomposición de PAHs en especies de menor tamaño molecular, especialmente C_2H_2 (Vander Wal et al., 2004; Wang et al. 1997). El crecimiento de las partículas carbonosas por la adición de moléculas de pequeño tamaño puede facilitar la formación de capas grafiticas más ordenadas, tal como se ha descrito para la combinación en la fase gaseosa de moléculas C_2H_2 (Norinaga et al., 2003).

En cuanto al caudal de nitrógeno, su aumento como ya se ha señalado, disminuye el tiempo de residencia de los gases en el interior del reactor, así como su concentración, lo que limita las reacciones secundarias y terciarias. El crecimiento de las partículas de carbón para tiempos de residencia bajos transcurre mediante una gran variedad de compuestos poliaromáticos gaseosos intermedios que dan lugar a la formación de segmentos de grafeno muy desordenados y, por tanto, un sólido carbonoso con menor orden en su estructura (Vander Wal et al., 2004).

El aumento del tiempo entre descargas de LDPE aumenta también el tiempo de residencia de los productos gaseosos, favoreciendo las reacciones secundarias y terciarias en fase gaseosa y dando lugar a un sólido carbonoso más ordenado, según lo expuesto para el caudal de nitrógeno.

La Tabla 5.10 recoge los resultados de rayos X para una muestra de sólido carbonoso obtenida combinando las condiciones de pirólisis más favorables para la obtención de sólido carbonoso con mayor orden estructural: temperatura 944 °C (PE12), tiempo entre descargas 109 s (PE14) y caudal de nitrógeno 0 NmL/min (PE17); la muestra se denomina PE20.

Tabla 5.10. Parámetros cristalinicos de rayos X del sólido carbonoso PE20.

Muestra	2-Theta (002) (°)	FWHM (002) (°)	d_{002} (Å)	L_c (Å)	2-Theta (100) (°)	FWHM (100) (°)	L_a (Å)
PE20	25,640	4,394	3,472	18,3	43,282	5,403	32,3

El sólido carbonoso PE20 presenta un valor de posición de pico (002) mayor, d_{002} menor y L_c mayor que los tres carbones obtenidos con una de las condiciones de pirólisis más favorables (PE12, PE14 y PE17). Sin embargo el valor de L_a del sólido carbonoso PE20 es ligeramente inferior al obtenido para PE12 (Figura 5.18).

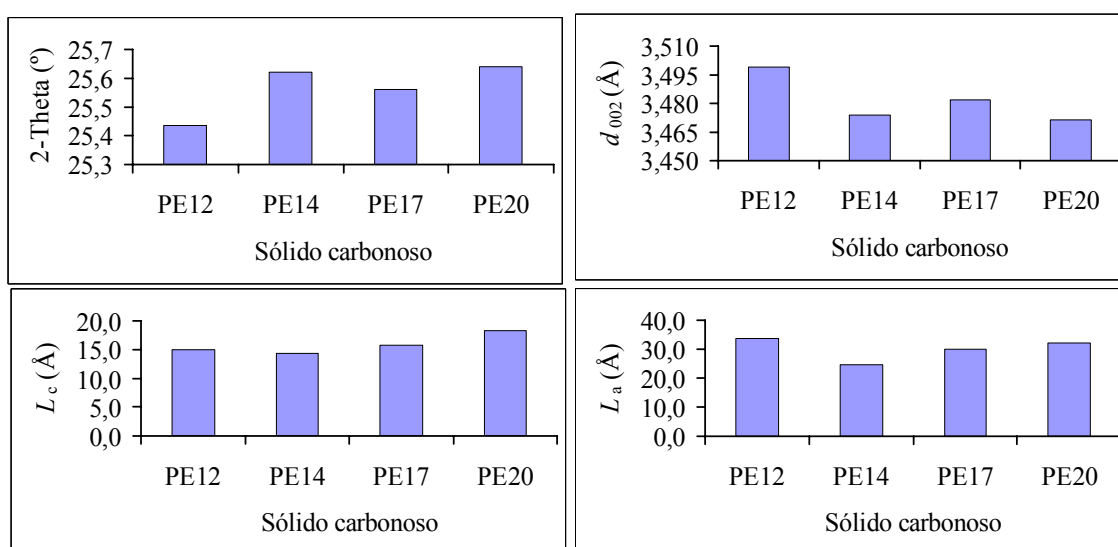


Figura 5.18. Comparación de los parámetros cristalinicos para los sólidos carbonosos PE12, PE14, PE17 y PE20.

La combinación de las variables en sus valores más favorables para la obtención de sólidos carbonosos con mayor orden estructural (T : 944 °C, C : 0 NmL/min, t : 109 s) da lugar a un mayor grado de ordenamiento del sólido carbonoso en dos dimensiones. Sin embargo, no se observa un progreso significativo del ordenamiento en tres dimensiones.

El aumento del orden en la estructura de los sólidos carbonosos con la temperatura de pirólisis también se puede observar en la Figura 5.19 en la que se muestran las imágenes de HRTEM de los sólidos carbonosos obtenidos a 776 y 944 °C. El primero (776 °C) no presenta un orden apreciable en su estructura. Sin embargo, en la imagen mostrada para el obtenido a 944 °C se pueden apreciar las capas de grafeno con tendencia a ordenarse paralelamente unas a otras.

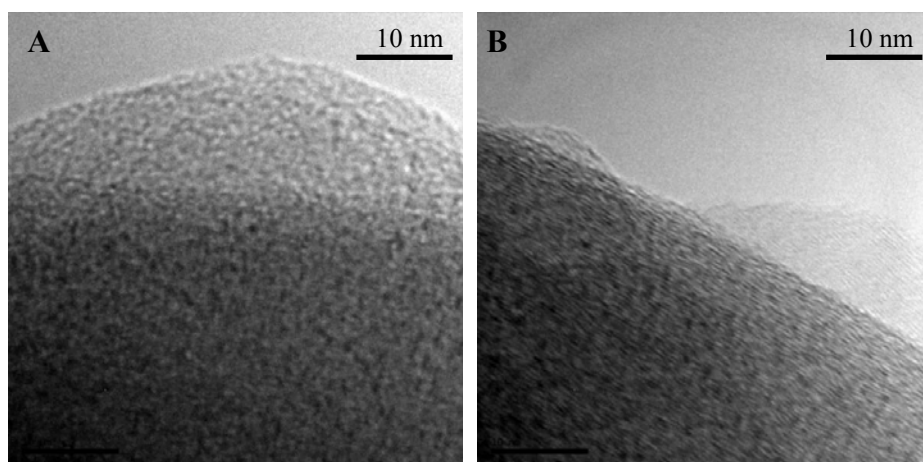


Figura 5.19. Imágenes HRTEM del sólido carbonoso obtenido a diferentes temperaturas de pirólisis (A) 776 °C y (B) 944 °C (caudal de nitrógeno: 25 NmL/min; tiempo entre descargas: 63 s).

En la Tabla 5.11 se muestran los efectos de las variables de pirólisis sobre el ángulo 2θ . El aumento de temperatura del nivel -1 (810 °C) al nivel +1 (910 °C) produce un efecto medio en el desplazamiento de la posición del pico (002) de $0,109^\circ$, en el caso del tiempo entre descargas el efecto medio observado es $0,160^\circ$. El efecto contrario puede observarse en el caso del caudal, donde su aumento entre los niveles -1 (10 NmL/min) y +1 (40 NmL/min) conduce a valores de posición del pico (002) ligeramente inferiores, con una variación media de $0,094^\circ$. Asimismo, en la Tabla 5.12 se puede observar que los efectos de las variables de pirólisis sobre d_{002} muestran que la

temperatura y el tiempo entre descargas provocan una disminución del valor de d_{002} , con valores medios de 0,014 y 0,022 Å, respectivamente, mientras que el aumento del caudal de nitrógeno conlleva el efecto contrario, con una media observada de disminución de d_{002} de 0,013 Å.

Tabla 5.11. Efectos de las variables de pirólisis consideradas y sus interacciones, sobre la posición del pico de difracción (002).

Efecto	Valor	Error
T	0,104	$\pm 0,073$
t	0,160	$\pm 0,073$
C	-0,094	$\pm 0,073$
Tt	-0,029	$\pm 0,095$
TC	-0,068	$\pm 0,095$
tC	0,118	$\pm 0,095$
TT	0,054	$\pm 0,080$
tt	0,122	$\pm 0,080$
CC	0,076	$\pm 0,080$
Media	25,360	$\pm 0,078$

Tabla 5.12. Efectos de las variables de pirólisis consideradas y sus interacciones, sobre la distancia interplanar calculada a partir del pico de difracción (002).

Efecto	Valor	Error
T	-0,014	$\pm 0,010$
t	-0,022	$\pm 0,010$
C	0,013	$\pm 0,010$
Tt	0,004	$\pm 0,013$
TC	0,009	$\pm 0,013$
tC	-0,016	$\pm 0,013$
TT	-0,007	$\pm 0,011$
tt	-0,016	$\pm 0,011$
CC	-0,010	$\pm 0,011$
Media	3,509	$\pm 0,011$

En cuanto al tamaño de cristal, L_c , se puede observar que los efectos medios estimados (Tabla 5.13) cuando la temperatura, tiempo entre descargas y caudal de nitrógeno aumentan del nivel -1 a +1 es de 1,801, 1,550 y -1,109 Å, respectivamente. Sin embargo, los efectos de las variables de pirólisis sobre L_a no muestran una tendencia clara (Tabla 5.14), ya que los valores del error calculado supera, en la mayoría de los casos, al valor del efecto estimado. Únicamente la temperatura parece tener una influencia destacable sobre este parámetro, mostrando que su aumento conduce a valores mayores de L_a con una media de los efectos estimados de 8,85 Å.

Tabla 5.13. Efectos de las variables de pirólisis consideradas y sus interacciones, sobre el tamaño de cristal, L_c .

Efecto	Valor	Error
T	1,801	$\pm 0,856$
t	1,550	$\pm 0,856$
C	-1,109	$\pm 0,856$
Tt	-0,500	$\pm 1,119$
TC	-1,700	$\pm 1,119$
tC	0,550	$\pm 1,119$
TT	0,479	$\pm 0,942$
tt	0,373	$\pm 0,942$
CC	0,974	$\pm 0,942$
Media	13,760	$\pm 0,912$

Los análisis de varianza de los efectos de las variables de pirólisis sobre 2θ , d_{002} , L_c y L_a se recogen en la Tabla 5.15, Tabla 5.16, Tabla 5.17 y Tabla 5.18 respectivamente. Estos análisis muestran que los ajustes de los datos experimentales presentan una baja fiabilidad ya que los efectos de las variables estudiadas no son claramente significativos presentando unos valores de p muy altos, con valores entre el 0,15 y 0,33 para los efectos principales y entre 0,26 y 0,79 para las interacciones y términos cuadráticos.

La baja fiabilidad de los datos encontrada en el análisis de varianza puede deberse a que las variaciones de temperatura, tiempo entre descargas y caudal de

nitrógeno entre los niveles máximo y mínimo propuestos en el diseño de experimentos conducen a variaciones relativamente pequeñas en los parámetros analizados. Por ello, no se puede ajustar de forma conveniente.

Tabla 5.14. Efectos de las variables de pirólisis consideradas y sus interacciones, sobre el tamaño de cristal, L_a .

Efecto	Valor	Error
T	8,852	$\pm 1,857$
t	1,325	$\pm 1,857$
C	-0,342	$\pm 1,857$
Tt	-2,892	$\pm 2,427$
TC	5,502	$\pm 2,427$
tC	2,172	$\pm 2,427$
TT	1,9748	$\pm 2,044$
tt	0,14697	$\pm 2,044$
CC	3,9653	$\pm 2,044$
Media	25,113	$\pm 1,978$

Tabla 5.15. Análisis de varianza de las variables de pirólisis consideradas sobre la posición del pico de difracción (002).

Efecto	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados	Distribución F	Valor de P
T	0,03694	1	0,03694	2,03	0,2906
t	0,08785	1	0,08785	4,82	0,1594
C	0,03019	1	0,03019	1,66	0,3270
Tt	0,00168	1	0,00168	0,09	0,7929
TC	0,00938	1	0,00938	0,51	0,5544
tC	0,02808	1	0,02808	1,54	0,3404
TT	0,00818	1	0,00818	0,45	0,5783
tt	0,04202	1	0,04202	2,31	0,2683
CC	0,01634	1	0,01634	0,90	0,4526
Falta de ajuste	0,04128	5	0,00825	0,45	0,7945
Error puro	0,03646	2	0,01823	---	---
Total	0,31913	16	---	---	---

$R^2=75.64\%$

Tabla 5.16. Análisis de varianza de las variables de pirólisis consideradas sobre la distancia interplanar calculada a partir del pico de difracción (002).

Efecto	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados	Distribución F	Valor de P
<i>T</i>	0,00068	1	0,00068	1,99	0,2934
<i>t</i>	0,00160	1	0,00160	4,69	0,1628
<i>C</i>	0,00055	1	0,00055	1,63	0,3302
<i>Tt</i>	0,00003	1	0,00003	0,09	0,7948
<i>TC</i>	0,00016	1	0,00016	0,48	0,5653
<i>tC</i>	0,00051	1	0,00051	1,50	0,3456
<i>TT</i>	0,00015	1	0,00015	0,44	0,5813
<i>tt</i>	0,00077	1	0,00077	2,25	0,2723
<i>CC</i>	0,00029	1	0,00029	0,87	0,4590
Falta de ajuste	0,00075	5	0,00015	0,44	0,8019
Error puro	0,00068	2	0,00034	---	---
Total		16	---	---	---

 $R^2=0.7547$ **Tabla 5.17.** Análisis de varianza de las variables de pirólisis consideradas sobre el tamaño de cristal, L_c .

Efecto	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados	Distribución F	Valor de P
<i>T</i>	1,078	1	1,078	4,43	0,1701
<i>t</i>	8,206	1	8,206	3,28	0,2119
<i>C</i>	4,199	1	4,199	1,68	0,3246
<i>Tt</i>	0,500	1	0,500	0,20	0,7029
<i>TC</i>	5,780	1	5,780	2,31	0,2680
<i>tC</i>	0,605	1	0,605	0,24	0,6763
<i>TT</i>	0,647	1	0,647	0,26	0,6664
<i>tt</i>	0,393	1	0,393	0,16	0,7341
<i>CC</i>	2,675	1	2,675	1,07	0,4099
Falta de ajuste	7,721	5	1,544	0,62	0,7134
Error puro	5,007	2	2,503	---	---
Total	45,889	16	---	---	---

 $R^2=0.7226$

Tabla 5.18. Análisis de varianza de las variables de pirólisis consideradas sobre el tamaño de cristal L_a .

Efecto	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados	Distribución F	Valor de P
<i>T</i>	267,537	1	267,537	22,71	0,0413
<i>t</i>	5,994	1	5,994	0,51	0,5564
<i>C</i>	0,399	1	0,399	0,03	0,8727
<i>Tt</i>	16,733	1	16,733	1,42	0,3556
<i>TC</i>	60,555	1	60,555	5,14	0,1515
<i>tC</i>	9,439	1	9,439	0,80	0,4736
<i>TT</i>	10,991	1	10,991	0,93	0,4451
<i>tt</i>	0,0608	1	0,0608	0,01	0,9499
<i>CC</i>	44,316	1	44,316	3,76	0,1920
Falta de ajuste	67,349	5	13,470	1,14	0,5276
Error puro	23,559	2	11,780	---	---
Total	502,625	16	---	---	---

 $R^2 = 0,8191$

5.5. Estudio mediante espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica de análisis sensible a la estructura de los sólidos carbonosos (Dreese et al., 1999), por ello esta técnica ha sido muy utilizada en la caracterización de sólidos carbonosos, desde grafito y estructuras muy ordenadas hasta sólidos carbonosos con alto desorden en su estructura (Vera-Agullo et al., 2007; Tomita, 2001; Cuesta et al., 1998; Rodríguez-Mirasol et al., 1995).

Los espectros Raman de los sólidos carbonosos obtenidos por pirólisis de LDPE se encuentran recogidos en el Anexo II. Los 17 sólidos carbonosos analizados presentan espectros muy similares. A modo de ejemplo, en la Figura 5.20 se muestra el espectro Raman del sólido carbonoso PE1. Se pueden observar dos bandas principales para unos valores de frecuencia en torno a 1582 cm^{-1} y 1350 cm^{-1} , que se corresponden con el espectro Raman de primer orden ($700\text{--}1900\text{ cm}^{-1}$). La banda que aparece a frecuencias cercanas a 1582 cm^{-1} (simetría E_{2g}), denominada banda *G*, se corresponde con la banda de grafito perfecto y la observada en la región de 1350 cm^{-1} , identificada como banda *D*,

aparece debido a la presencia de imperfecciones cristalinas en el sólido carbonoso (Marchand 1986). El grafito muestra un espectro Raman caracterizado por una única banda G muy definida y estrecha, mientras que un mayor desorden estructural produce un aumento en la anchura de esta banda; a medida que el desorden aumenta, esta banda llega a desdoblarse en dos (bandas G y D).

El desarrollo de una banda en torno a frecuencias de 2700 cm^{-1} constituye el denominado espectro Raman de segundo orden. Este espectro es muy sensible a las imperfecciones cristalinas, de forma que cuanto más ancha es la banda mayor número de imperfecciones presenta el sólido carbonoso (Dresselhaus, 1999). En la Figura 5.20 se puede observar ligeramente la presencia de la banda 2700 cm^{-1} , cuya intensidad es muy inferior a las de las bandas D y G . La baja resolución de esta banda así como la anchura que presenta son indicativas de la presencia de un gran número de imperfecciones en los sólidos carbonosos.

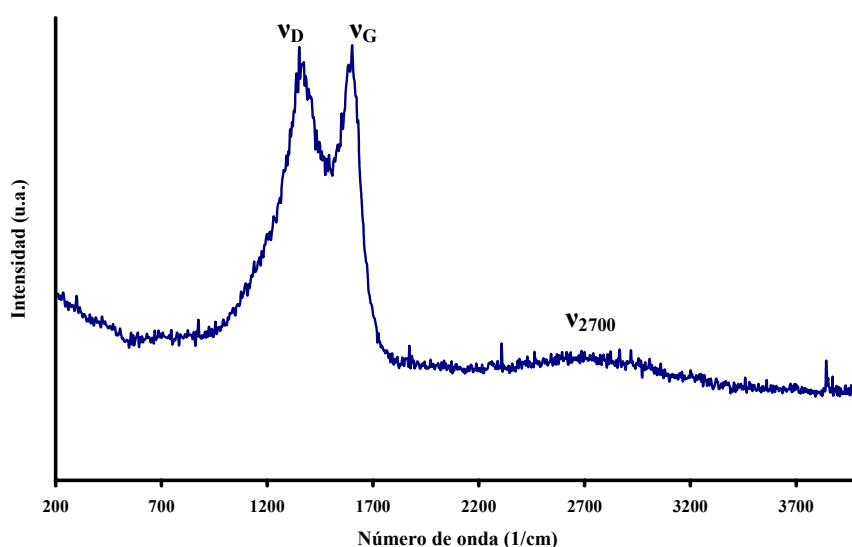


Figura 5.20. Espectro Raman de primer y segundo orden del sólido carbonoso PE1.

En la Tabla 5.19 se recogen los parámetros más relevantes obtenidos de los espectros Raman de los sólidos carbonosos estudiados: la frecuencia de las bandas D (v_D) y G (v_G), la relación entre las intensidades de ambas bandas (I_D/I_G) y el diámetro medio cristalino (L_a), calculado según la ecuación propuesta por Tuinstra y Koenig (1970). La relación I_D/I_G está directamente relacionada con el orden gráfico del sólido carbonoso, ya que cuanto mayor éste, menor es la intensidad de la banda D y mayor la

G (Dresselhauss et al., 1999). La relación I_D/I_G de los sólidos carbonosos muestra variaciones comprendidas entre 0,81 y 1,01 lo que indica que los sólidos presentan cierto grado de ordenamiento, si bien están lejos de la estructura del grafito. Los valores de la relación I_D/I_G de los sólidos carbonosos obtenidos por pirólisis de LDPE son similares a los observados por Ruiz (2007) en el estudio de los sólidos carbonosos obtenidos por pirólisis de hidrocarburos, con valores entre 0,88 y 0,98.

Tabla 5.19. Parámetros de espectroscopia Raman de los sólidos carbonosos obtenidos por pirólisis de LDPE.

Muestra	ν_D (cm ⁻¹)	ν_G (cm ⁻¹)	I_D/I_G	L_a (Å)
PE1	1586	1361	0,96	45,3
PE2	1582	1350	0,95	45,6
PE3	1585	1346	0,93	46,7
PE4	1590	1350	0,98	44,3
PE5	1580	1351	0,92	47,2
PE6	1578	1356	0,94	46,1
PE7	1591	1344	0,93	46,5
PE8	1592	1342	0,89	48,7
PE9	1593	1340	0,81	53,7
PE10	1593	1351	0,82	52,9
PE11	1592	1360	0,93	46,5
PE12	1591	1349	0,88	49,6
PE13	1585	1349	0,88	49,4
PE14	1590	1350	0,88	49,5
PE15	1587	1348	1,01	42,9
PE16	1595	1351	0,83	52,1
PE17	1570	1340	1,00	43,7

El tamaño medio de diámetro cristalino de los sólidos carbonosos presenta valores comprendidos entre 45,3 y 53,7 Å, lo cual indica que la estructura de los sólidos carbonosos se encuentran en un estadio incipiente de formación de cristales turbostráticos (Spain, 1981). Los valores de L_a de los sólidos carbonosos obtenidos mediante espectroscopia Raman son ligeramente superiores a los obtenidos mediante difracción de rayos X (apartado 5.4), debido a los diferentes principios de aplicación de ambas técnicas. Estas diferencias también han sido puestas de manifiesto por otros

autores, como Gruber et al. (1994) que, en la caracterización de ocho tipos diferentes de negro de humo, observaron que los valores de L_a calculados por espectroscopia Raman eran mayores que los calculados por DRX.

Los valores de la relación de intensidades I_D/I_G para diferentes temperaturas de pirólisis se recogen en la Figura 5.21A, donde se observa que la temperatura no presenta una influencia clara sobre la relación I_D/I_G . En la Figura 5.21B se puede ver la relación I_D/I_G para diferentes caudales de nitrógeno, observándose que este parámetro disminuye ligeramente cuando el caudal aumenta hasta 25 NmL/min para mantenerse constante cuando se aumenta hasta 50 NmL/min. La influencia del tiempo entre descargas se muestra en la Figura 5.21C presentando un suave descenso de la relación I_D/I_G cuando esta variable aumenta de 16 a 63 s para mantenerse aumentar ligeramente cuando se alcanzan tiempos entre descargas de 109 s.

En la Figura 5.22 se muestra la influencia de las variables de pirólisis sobre L_a . De forma similar a lo observado anteriormente en el caso de I_D/I_G no se aprecia una tendencia clara de la influencia de la temperatura (Figura 5.22.A). El caso del caudal de nitrógeno y el tiempo entre descargas se observa un ligero incremento de L_a cuando dichas variables aumentan.

La espectroscopia Raman es una técnica puntual, cuya medida se realiza en una pequeña región del sólido carbonoso analizado, siendo el diámetro del haz empleado aproximadamente de 350 nm. Teniendo en cuenta la heterogenidad de los sólidos carbonosos obtenidos, formados por diferentes especies carbonosas (apartado 5.6), así como el tamaño medio de partícula de los mismos (100-1.200 nm), la medida Raman puede estar considerablemente influenciada por la región de análisis elegida. La aleatoriedad de la zona de muestreo elegida hace posible que las diferencias estructurales de los sólidos carbonosos no lleguen a ser apreciables mediante esta técnica.

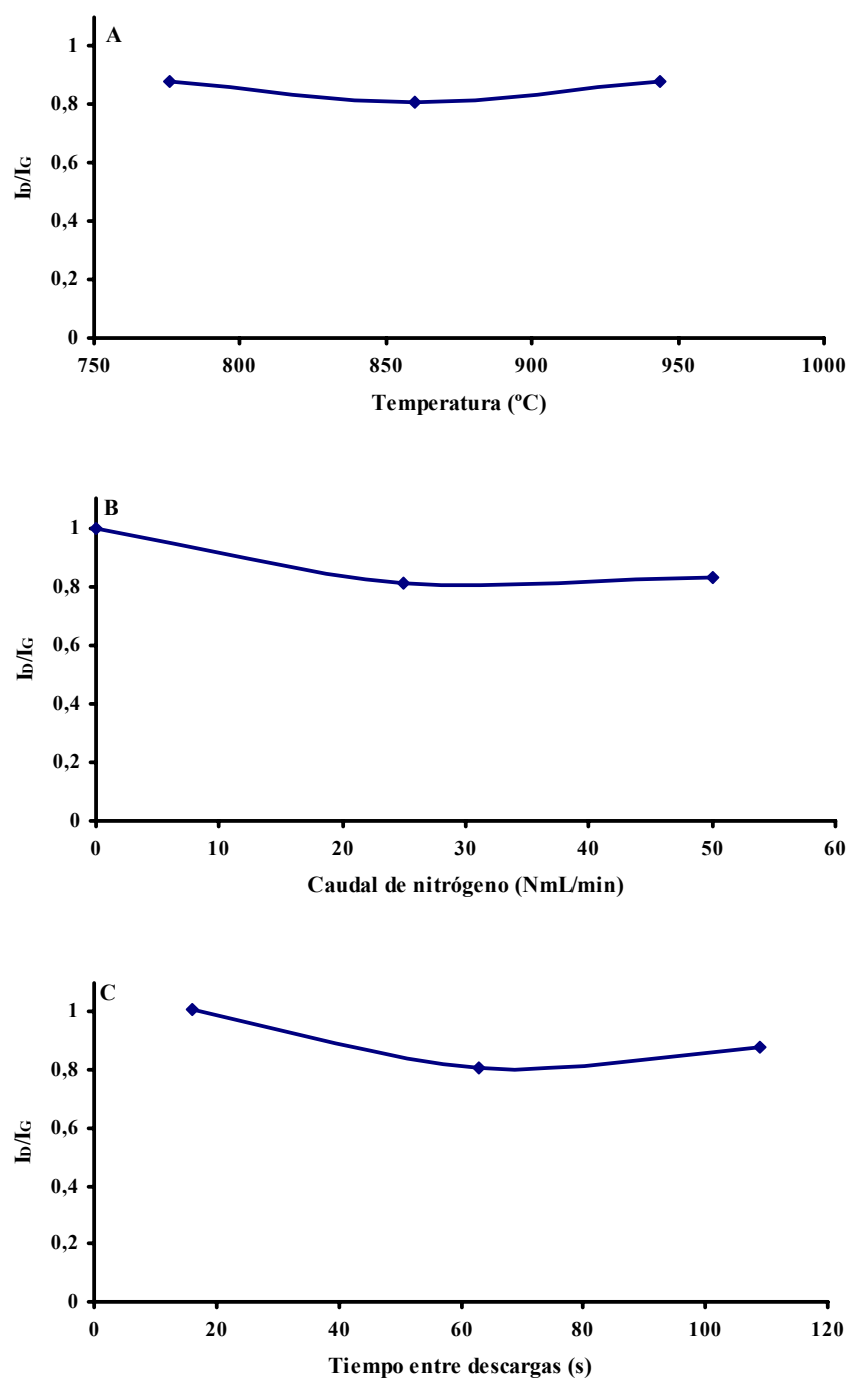


Figura 5.21 Relación I_D/I_G . (A) Influencia de la temperatura (caudal de nitrógeno: 25 NmL/min; tiempo entre descargas: 63 s). (B) Influencia del caudal de nitrógeno (temperatura: 860 °C; tiempo entre descargas: 63 s). (C) Influencia del tiempo entre descargas (temperatura: 860 °C; caudal de nitrógeno: 25 NmL/min).

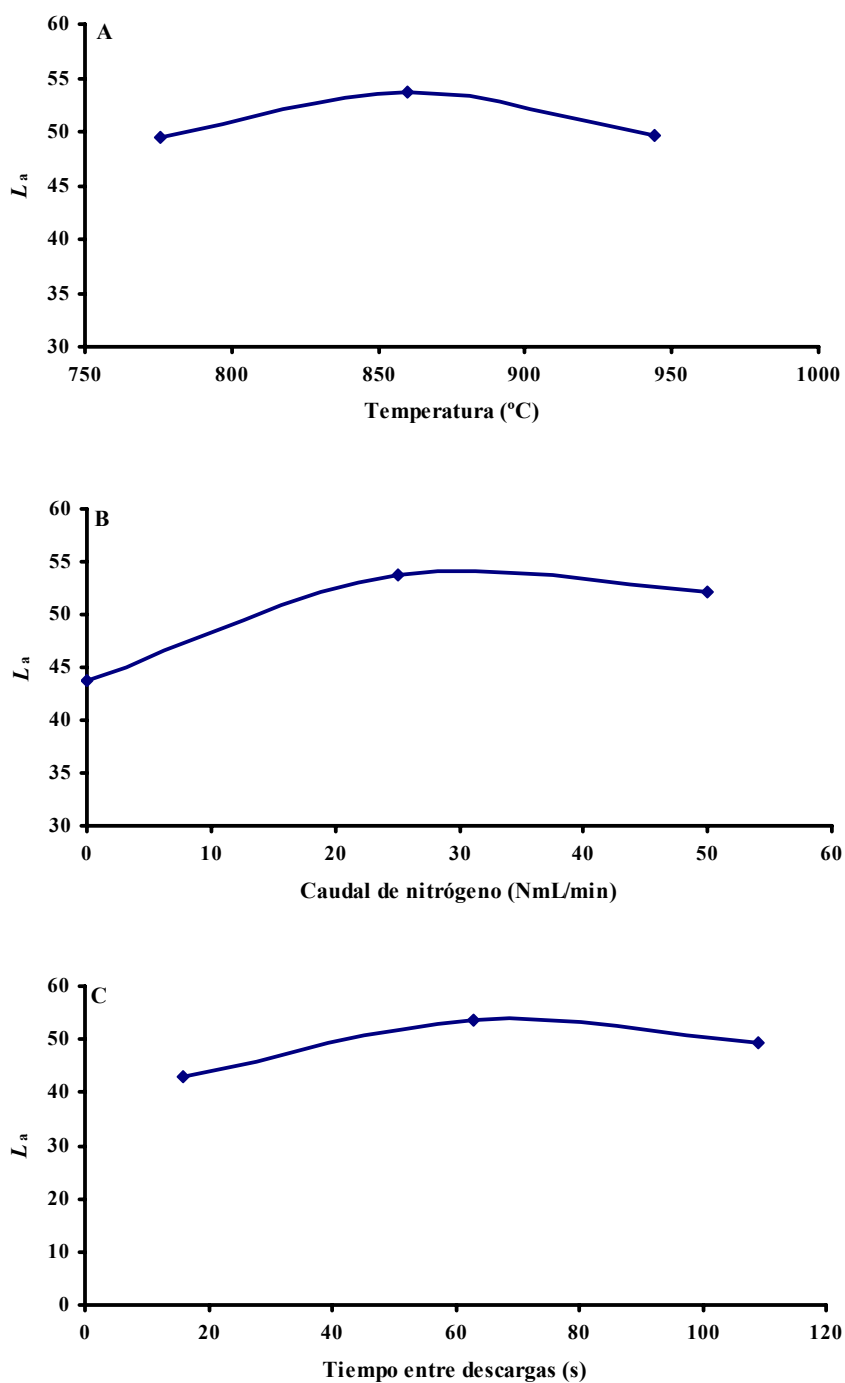


Figura 5.22 Valores de L_a . (A) Influencia de la temperatura (caudal de nitrógeno: 25 NmL/min; tiempo entre descargas: 63 s). (B) Influencia del caudal de nitrógeno (temperatura: 860 $^{\circ}\text{C}$; tiempo entre descargas: 63 s). (C) Influencia del tiempo entre descargas (temperatura: 860 $^{\circ}\text{C}$; caudal de nitrógeno: 25 NmL/min).

Los resultados del análisis estadístico de los valores recogidos de I_D/I_G y L_a de acuerdo al diseño de experimentos factorial conduce a las mismas observaciones realizadas hasta el momento, no siendo posible determinar una influencia clara de las variables de pirólisis sobre los parámetros Raman analizados. Así, en la Tabla 5.20 se muestran los efectos de las variables de pirólisis sobre la relación I_D/I_G . Los efectos estimados presentan unos valores muy bajos, comprendidos entre 0,01 y 0,07, que en muchos casos son inferiores al error asociado a cada efecto.

Tabla 5.20. Efectos de las variables de pirólisis y sus interacciones sobre la relación I_D/I_G .

Efecto	Valor	Error
T	0,02	$\pm 0,04$
t	-0,03	$\pm 0,04$
C	-0,04	$\pm 0,04$
Tt	-0,01	$\pm 0,05$
TC	-0,01	$\pm 0,05$
tC	0,00	$\pm 0,05$
TT	0,02	$\pm 0,04$
tt	0,07	$\pm 0,04$
CC	0,05	$\pm 0,04$
Media	0,85	$\pm 0,04$

El análisis de varianza de los efectos se muestran en la Tabla 5.21, mostrando una baja significación de las variables estudiadas sobre los efectos de I_D/I_G , con valores de p superiores a 0,2 en todos los casos. Además, el análisis de varianza presenta una baja reproducibilidad de los resultados, con ajustes en torno al 50%. El efecto de las variables de pirólisis sobre la relación I_D/I_G se muestra en la Tabla 5.22, donde se puede observar que los efectos medios calculados oscilan entre 0,17 y 2,86 Å, siendo valores que están en la mayoría de los casos por debajo del error asociado a cada efecto. Por ello, no es posible definir una influencia clara de las variables de pirólisis sobre L_a . El análisis de varianza de los efectos se muestra en la Tabla 5.23, donde los altos valores de p (0,22-0,95) corroboran la baja significación de los efectos encontrados.

Como en la difracción de rayos X, la baja fiabilidad de los datos encontrada en el análisis estadístico de los efectos de las variables de pirólisis sobre los parámetros de

espectroscopia Raman puede deberse a que las variaciones de temperatura, tiempo entre descargas y caudal de nitrógeno entre los niveles máximo y mínimo propuestos produce cambios relativamente pequeños en los parámetros Raman analizados.

Tabla 5.21. Análisis de varianza de los efectos de las variables de pirólisis, sobre la relación I_D/I_G .

Efecto	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados	Distribución F	Valor de P
<i>T</i>	0,0012	1	0,0012	0,26	0,66
<i>t</i>	0,0027	1	0,0027	0,56	0,53
<i>C</i>	0,0064	1	0,0064	1,35	0,36
<i>Tt</i>	0,0002	1	0,0002	0,03	0,87
<i>TC</i>	0,0005	1	0,0005	0,10	0,78
<i>tC</i>	0,0000	1	0,0000	0,00	0,96
<i>TT</i>	0,0020	1	0,0020	0,42	0,58
<i>tt</i>	0,0157	1	0,0157	3,30	0,21
<i>CC</i>	0,0078	1	0,0078	1,65	0,32
Falta de ajuste	0,01802	5	0,0036	0,76	0,65
Error puro	0,0095	2	0,0048	---	---
Total	0,0572	16	---	---	---

$R^2=51,83\%$

Tabla 5.22. Efectos de las variables de pirólisis y sus interacciones sobre L_a .

Efecto	Valor	Error
<i>T</i>	-0,94	± 2,13
<i>t</i>	1,34	± 2,13
<i>C</i>	2,23	± 2,13
<i>Tt</i>	0,44	± 2,79
<i>TC</i>	0,76	± 2,79
<i>tC</i>	0,17	± 2,79
<i>TT</i>	-1,70	± 2,35
<i>tt</i>	-4,05	± 2,35
<i>CC</i>	-2,86	± 2,35
Media	51,15	± 2,72

Tabla 5.23. Análisis de varianza de los efectos sobre L_a .

Efecto	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados	Distribución F	Valor de P
<i>T</i>	2,9873	1	2,9873	0,19	0,70
<i>t</i>	6,1314	1	6,1314	0,39	0,60
<i>C</i>	17,0610	1	17,0610	1,10	0,40
<i>Tt</i>	0,4005	1	0,4005	0,03	0,88
<i>TC</i>	1,1476	1	1,1476	0,07	0,81
<i>tC</i>	0,0561	1	0,0561	0,00	0,95
<i>TT</i>	8,1941	1	8,1941	0,53	0,55
<i>tt</i>	46,2900	1	46,2900	2,98	0,22
<i>CC</i>	23,0160	1	23,0160	1,48	0,34
Falta de ajuste	48,3691	5	9,6738	0,62	0,71
Error puro	31,0934	2	15,5467	---	---
Total	162,1046	16	---	---	---

$R^2=50,98\%$

5.6. Estudio mediante oxidación térmica programada

La oxidación térmica programada (TPO) es una técnica útil para cuantificar las diferentes especies de sólidos carbonosos que puedan estar presentes en una muestra dada, atendiendo a su reactividad. La reactividad de un sólido carbonoso con oxígeno molecular se manifiesta a través de “sitios activos” específicos, tales como los defectos estructurales (Radovic et al., 1983), y átomos de carbono presentes en los límites de cristales (Cuesta et al., 2001). Así pues, la diferente reactividad de las especies de un sólido carbonoso está directamente relacionada con la estructura de cada una de ellas, de forma que las especies más ordenadas presentan una reactividad menor que las especies con estructura menos ordenada.

Recientemente la TPO ha sido utilizada para estudiar la estructura de nanotubos y nanofibras de carbono (Perez-Cabero et al., 2003; Arenillas et al., 2004; Xie et al., 2002; Aso et al., 2004a), antracitas (Gonzalez et al., 2007) así como otros materiales carbonosos (Eser et al., 2006a y b).

Las curvas de TPO proporcionan una medida directa de la cantidad de carbono gasificado en función de la temperatura de oxidación, por medio de la cuantificación del CO_2 desprendido durante la oxidación de la muestra de un sólido carbonoso en atmósfera de oxígeno, tal y como se puede apreciar en la Figura 5.23, en la que se ha representado, a modo de ejemplo, la curva de TPO de la muestra PE3. El perfil de la curva TPO de este sólido presenta al menos dos picos diferenciados en la evolución de CO_2 con la temperatura de oxidación, debido a la presencia de especies carbonosas con diferente reactividad. Las curvas de TPO obtenidas para el resto de los sólidos carbonosos se encuentran recogidas en el Anexo V. La oxidación de las muestras transcurre a temperaturas comprendidas entre 430 y 970 °C, según se desprende de la Tabla 5.24, donde se muestran los valores de la temperatura inicial (T_{inicial}) y final (T_{final}) de oxidación observada para cada uno de los sólidos carbonosos analizados. Los perfiles de oxidación multimodales observados y el amplio intervalo de temperaturas de oxidación de los sólidos carbonosos son indicativos de la complejidad de las muestras estudiadas.

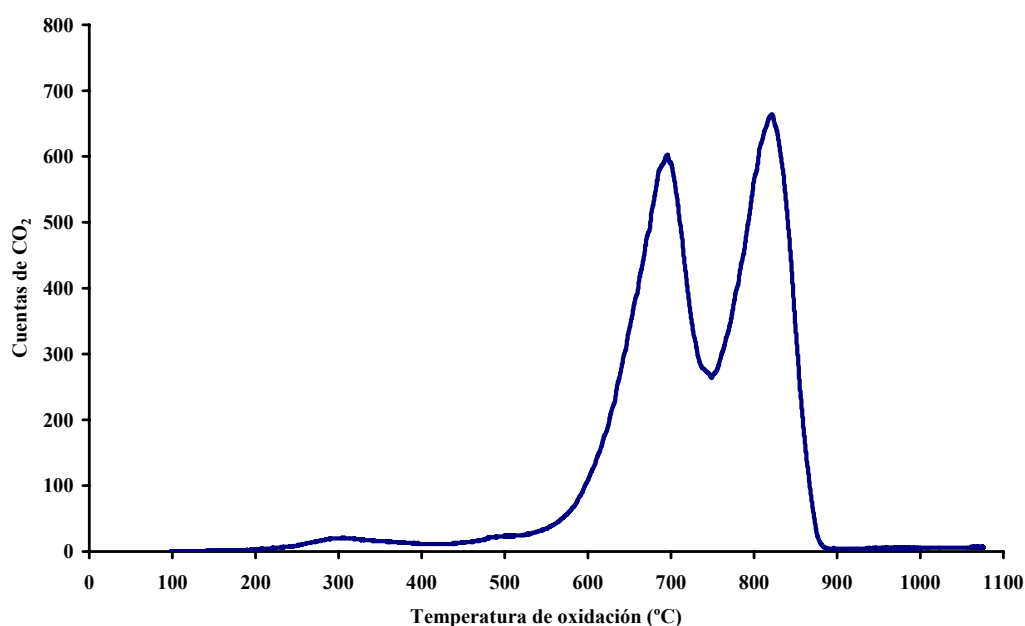


Figura 5.23. Curva de oxidación térmica programada del sólido carbonoso PE3.

Tabla 5.24. Valores de temperatura inicial y final de oxidación observada en las curvas TPO de los sólidos carbonosos obtenidos por pirólisis de LDPE.

Muestra	$T_{inicial}$ (°C)	T_{final} (°C)
PE1	541	898
PE2	645	873
PE3	527	890
PE4	557	902
PE5	572	877
PE6	545	906
PE7	464	847
PE8	474	802
PE9	455	878
PE10	430	764
PE11	540	861
PE12	470	970
PE13	443	760
PE14	532	893
PE15	441	766
PE16	522	767
PE17	578	890

El análisis exhaustivo de las curvas de la oxidación térmica programada puede llevarse a cabo mediante su deconvolución en varias curvas gaussianas individuales. La Figura 5.24 muestra la deconvolución de la curva TPO del sólido carbonoso PE3 en cuatro curvas, cada una de las cuales corresponde a una especie de carbono con diferente reactividad presente en la muestra. Cada una de las curvas de oxidación está centrada en un valor de temperatura (T_{max}) que se corresponde con un máximo en el desprendimiento de CO₂ en el transcurso de la reacción de oxidación, de tal forma que las especies de carbono con T_{max} mayor son las que presentan una reactividad menor y un orden estructural mayor. La proporción de cada una de las especies presentes en la muestra está determinada por el porcentaje de área que su curva representa respecto a la curva original de TPO. Así, en el sólido carbonoso PE3 pueden distinguirse cuatro especies carbonosas con T_{max} de 638, 695, 796 y 827 °C que representan el 12, 39 35 y 14% del mismo. En el Anexo V se recogen el resto de las curvas de TPO deconvolucionadas de los sólidos carbonosos estudiados. La Tabla 5.25 muestra los

valores de T_{max} y el porcentaje de área de cada una de las curvas resultantes de la deconvolución de los diferentes sólidos carbonosos.

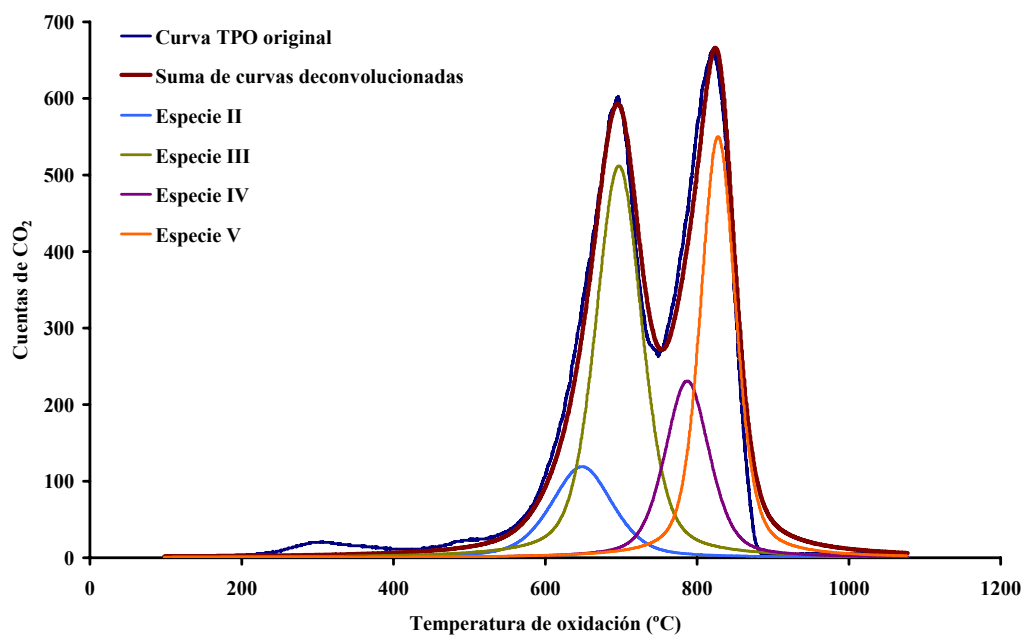


Figura 5.24. Curvas gaussianas resultantes de la deconvolución de la curva de TPO del sólido carbonoso PE3.

Tabla 5.25. Temperaturas máximas de oxidación y porcentaje de área para los diferentes picos resultado de la deconvolución de las curvas de TPO.

Muestra	Especie I		Especie II		Especie III		Especie IV		Especie V		Especie VI	
	T_{maxI} (°C)	Area (%)	T_{maxII} (°C)	Area (%)	T_{maxIII} (°C)	Area (%)	T_{maxIV} (°C)	Area (%)	T_{maxV} (°C)	Area (%)	T_{maxVI} (°C)	Area (%)
PE1			653	6			771	40	808	54		
PE2							785	22	825	58	839	20
PE3			638	12	695	39	796	35	827	14		
PE4							772	16	810	53	836	31
PE5			677	12			793	58	827	30		
PE6			639	7	729	21	768	34	825	38		
PE7	617	13	653	48	710	37	793	3				
PE8			645	24	682	73	764	3				
PE9	594	6	654	51			748	43				
PE10	589	11	631	31	676	58						
PE11			627	5	681	20	764	28	801	47		
PE12			647	19			725	16	814	40	915	21
PE13	567	8	643	92								
PE14			625	7	676	21	765	21	806	50		
PE15	605	8	654	53			708	39				
PE16	608	12	655	40			712	48				
PE17							764	60			831	40
Media	598		649		698		762		818		855	

Los valores de T_{max} mostrados en la Tabla 5.25 se encuentran comprendidos entre 600 y 915 °C. Se puede constatar la repetición de 6 valores de T_{max} en la deconvolución de las curvas de TPO de los sólidos carbonosos estudiados, permitiendo la clasificación de las especies de carbono presentes en 6 grupos denominados: I, II, III, IV, V y VI con diferente reactividad y con valores medios de T_{max} de: 598 °C, 649 °C, 698 °C, 762 °C, 818 °C y 855 °C, respectivamente. Existe una diferencia de T_{max} de unos 50 °C entre las especies, intervalo equivalente al encontrado por otros autores en la diferenciación de dos especies carbonosas en nanotubos de carbono (Arenillas et al., 2004), así como en el análisis de materiales carbonosos depositados sobre catalizadores (Koizumi et al., 2005).

La influencia de la temperatura de pirólisis sobre la reactividad con oxígeno de los sólidos carbonosos se puede ver en la Figura 5.25.A, en la que se observa que el aumento de la temperatura de pirólisis conlleva un desplazamiento de las curvas de TPO hacia valores de temperatura de oxidación mayores. Así, la temperatura de oxidación final para los sólidos carbonosos obtenidos a temperaturas de pirólisis de 776, 860 y 944 °C es de 760, 880 y 960 °C, respectivamente. La deconvolución de las curvas de TPO (Figura 5.25.B-F), muestran las especies de carbono presentes en cada uno de los sólidos carbonosos obtenidos a diferente temperatura de pirólisis. Se puede apreciar un cambio en las especies carbonosas identificadas a medida que aumenta la temperatura de pirólisis, de forma que para temperaturas más altas tiene lugar la formación de especies menos reactivas en detrimento de las más reactivas. Las especies de carbono menos reactivas, I y II (Figuras B y C) están presentes en los tres sólidos carbonosos, la especie de carbono III (Figura D) se encuentra en los sólidos carbonosos obtenidos con temperaturas de pirólisis de 860 °C y 944 °C y las especies menos reactivas, V y VI (Figura E y F) sólo aparecen en la muestra obtenida para la temperatura de pirólisis mayor.

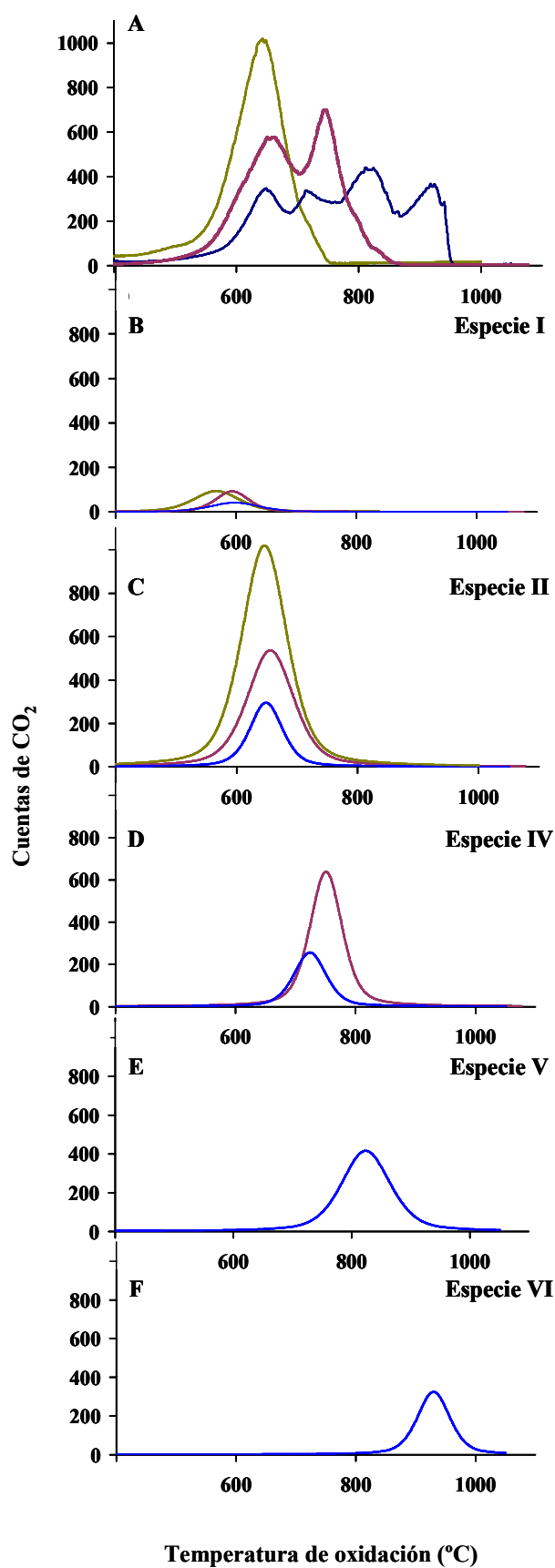


Figura 5.25. Curvas de oxidación térmica programada obtenidas para los punto central y estrella de temperatura

— 776 °C — 860 °C — 944 °C

Tal como se viene indicando a lo largo de la memoria el aumento de la temperatura de pirólisis produce una variación en la composición de la fase gaseosa como resultado de las reacciones que sufren el LDPE y sus productos de degradación (Hernandez et al., 2007). Por otra parte el aumento de la temperatura de pirólisis favorece el crecimiento del sólido carbonoso a través de moléculas de hidrocarburos de bajo peso molecular, C_2H_2 principalmente, lo cual propicia la deposición de carbono de forma más ordenada (Vander Wal et al., 2004), y en definitiva, la formación de especies menos reactivas en el sólido carbonoso.

La temperatura de oxidación de los sólidos carbonosos es mayor cuanto menor es el caudal de nitrógeno empleado en la pirólisis, según se muestra en la Figura 5.26. Se pueden observar valores de temperaturas finales de oxidación de 770, 880 y 900 °C para los sólidos carbonosos obtenidos con un caudal de nitrógeno de 50, 25 y 0 NmL/min, respectivamente. La evolución de las diferentes especies de sólidos carbonosos con el caudal de pirólisis puede observarse en la Figura 5.26. B-E, donde se muestran las curvas resultantes de la deconvolución de los perfiles de TPO de cada uno de ellos. El empleo de caudales de nitrógeno bajos durante la pirólisis conlleva la formación de especies de carbono menos reactivas. Así el sólido carbonoso obtenido sin flujo continuo de nitrógeno es el único que contiene la especie VI, la menos reactiva. La reducción del caudal de nitrógeno aumenta el tiempo de residencia de los gases producidos en la descomposición térmica del LDPE en el interior del reactor y a la par mantiene una mayor concentración de dichos gases, lo que favorece la formación de especies carbonosas con estructura más ordenada.

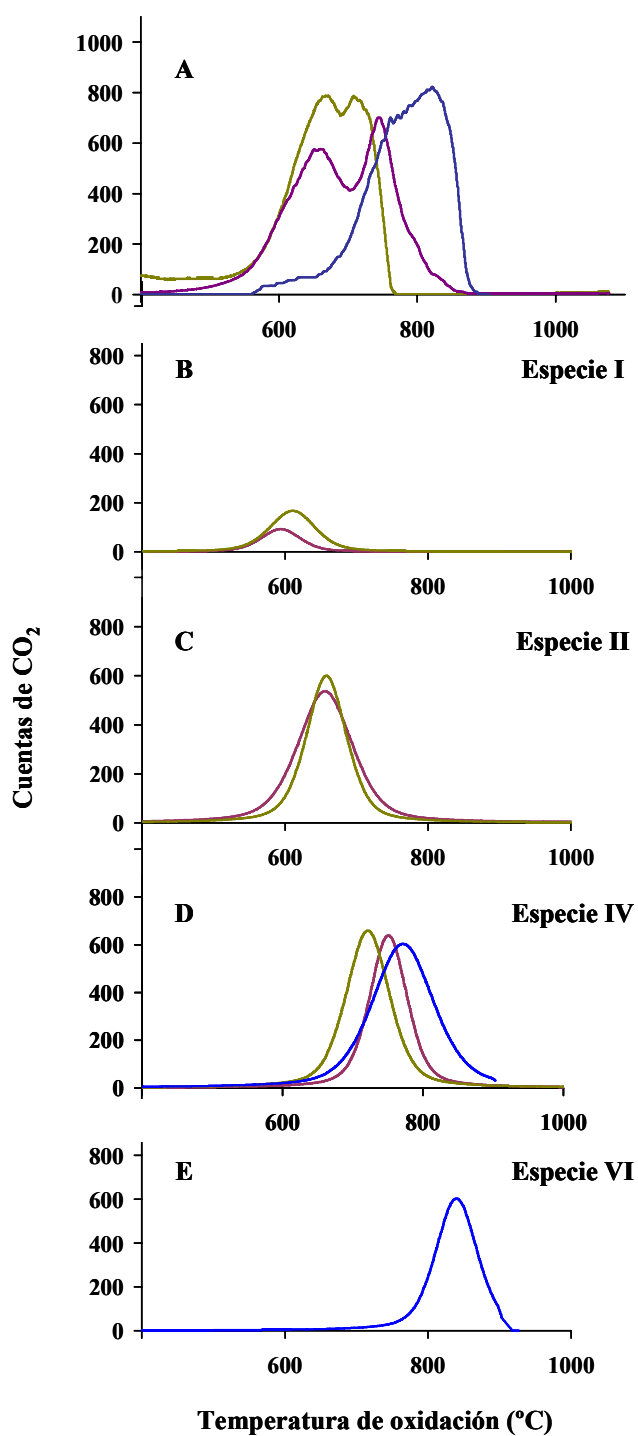


Figura 5.26. Curvas de oxidación térmica programada obtenidas para los puntos central y estrella de caudal de nitrógeno. — 50 NmL/min — 25 NmL/min — 0 NmL/min

La Figura 5.27.A recoge las curvas de TPO correspondientes a los sólidos carbonosos obtenidos con distintos tiempos entre descargas de LDPE. Puede observarse que las curvas de TPO alcanzan valores de temperatura de oxidación mayores cuanto mayor es el tiempo entre descargas. Así se obtienen valores de temperatura final de oxidación de 790, 880 y 900 °C para tiempos entre descargas de 16, 63 y 109 s, respectivamente. En la Figura 5.27.B-F se muestran las curvas resultantes de la deconvolución de las curvas de TPO correspondientes a las diferentes especies carbonosas presentes en cada sólido. La presencia de la especie más reactiva (especie I) en las muestras obtenidas con 16 y 63 s de tiempo entre descargas, así como de la especie menos reactiva (especie V) en el sólido carbonoso obtenido para un tiempo entre descargas de 109 s, indica que el aumento de éste favorece la formación de especies carbonosas más ordenadas, y por tanto, menos reactivas. El empleo de tiempos entre descargas mayores aumenta el tiempo de residencia de los gases producto de la pirólisis primaria del LDPE en el interior del reactor, lo que favorece su craqueo a moléculas de menor peso molecular y la posterior condensación de productos gaseosos en sólido carbonoso de forma más ordenada.

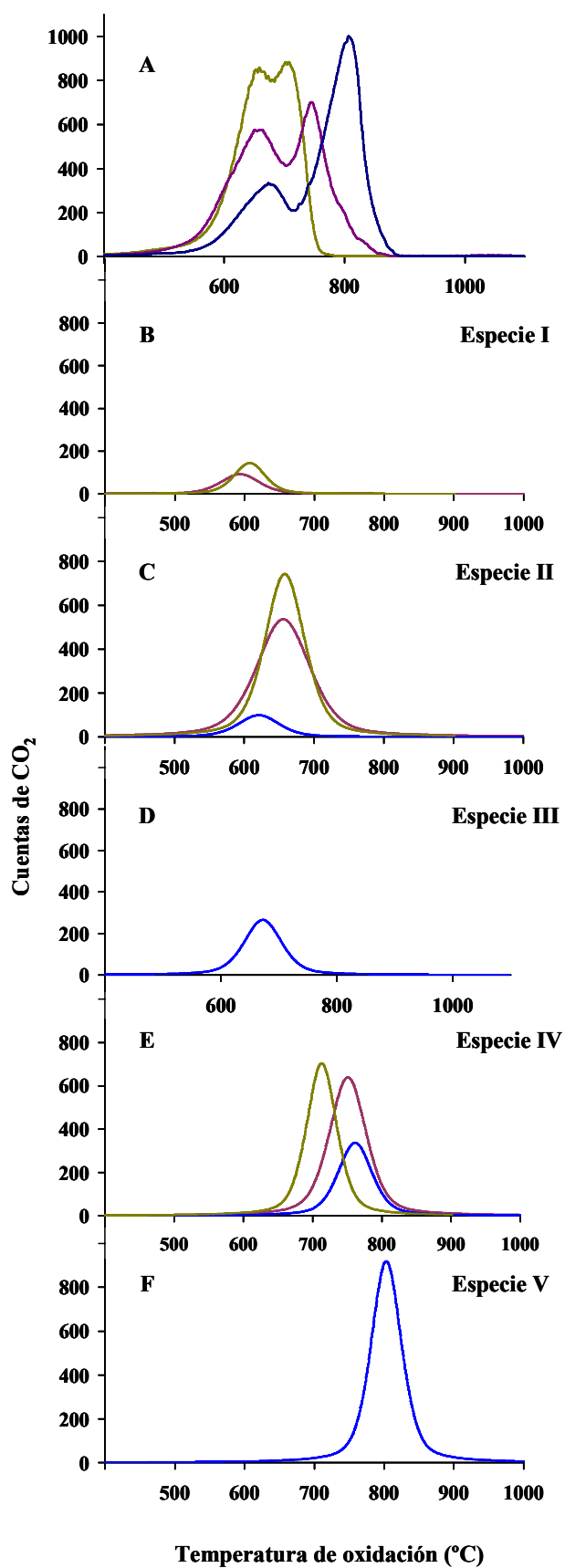


Figura 5.27. Curvas de TPO obtenidas para los puntos central y estrella de tiempo entre descargas.

— 16 s — 63 s — 109 s

Con el fin de intentar agrupar de forma resumida en un solo parámetro la información proporcionada por las curvas de TPO, se propone el empleo de la temperatura máxima de oxidación ponderada (T_{maxp}), que puede calcularse a partir de los valores de temperatura de oxidación máxima y la proporción de cada especie presentes en cada sólido carbonoso. Se obtienen así los valores recogidos en la Tabla 5.26. La T_{maxp} es representativa de la estructura de cada sólido carbonoso y puede ser indicativa del grado de ordenamiento que presenta un sólido carbonoso determinado.

Tabla 5.26. Valores de temperatura máxima de oxidación ponderada de los sólidos carbonosos.

Muestra	T_{maxp} (°C)
PE1	783,9
PE2	819,0
PE3	742,0
PE4	812,0
PE5	750,0
PE6	772,4
PE7	672,2
PE8	675,6
PE9	690,8
PE10	652,5
PE11	675,2
PE12	756,7
PE13	636,9
PE14	749,4
PE15	671,1
PE16	676,7
PE17	790,8

En la Figura 5.28, se muestran los valores de T_{maxp} frente a las variables estudiadas. La Figura 5.28 A representa la T_{maxp} para un tiempo entre descargas de 63 y un caudal de nitrógeno de 25 NmL/min, donde se puede observar que los valores de T_{maxp} son mayores a media que aumenta la temperatura de pirólisis. El aumento de la

temperatura de pirólisis de 744 a 944 °C provoca un aumento de T_{maxp} desde 636,9 hasta 756,7 °C, observándose una tendencia prácticamente lineal.

En la Figura 5.28.A se puede observar que la T_{maxp} disminuye a medida que aumenta el caudal de nitrógeno, provocando una disminución de T_{maxp} de 100°C cuando se aumenta de 0 a 25 NmL/min, sin embargo no se aprecia una variación importante cuando el caudal aumenta de 25 a 50 NmL/min. Como ya se ha señalado, el aumento de caudal de nitrógeno en la pirólisis de LDPE produce una disminución del tiempo de residencia de los gases, así como una menor concentración de los mismos en el interior del reactor, que condicionan el desarrollo de las reacciones secundarias y terciarias de la pirólisis. La limitación de las reacciones en fase gas da lugar a la formación de especies carbonosas menos ordenadas y más reactivas, que tienen T_{maxp} menores. Los valores más altos de T_{maxp} se observan para la conjunción de altas temperaturas de pirólisis y bajos caudales de nitrógeno. La combinación de las dos variables conlleva la formación de sólidos carbonosos más ordenados según se vio en el estudio de difracción de rayos X mostrado en el apartado 5.4.

La T_{maxp} aumenta con el tiempo entre descargas, como se puede observar en la Figura 5.28.B y C; Así, para un aumento de 16 a 63 s apenas se observa incremento en T_{maxp} , mientras que un aumento de 63 a 109 s provoca un incremento de T_{maxp} de 80 °C,. Como ya se ha visto, el aumento de tiempo entre descargas disminuye el autodesplazamiento de los gases del interior del reactor debido a los gases generados en las reacciones primarias de la pirólisis, lo que implica un aumento del tiempo de residencia de los mismos lo que favorece la formación de especies carbonosas más ordenadas, que tienen T_{maxp} mayores. Los valores mayores de T_{maxp} se obtienen con la combinación de altas temperaturas y altos tiempos entre descargas, situación que favorece la formación de sólidos carbonosos con mayor orden estructural según lo indicado en el estudio de rayos X de los sólidos carbonosos (apartado 5.4).

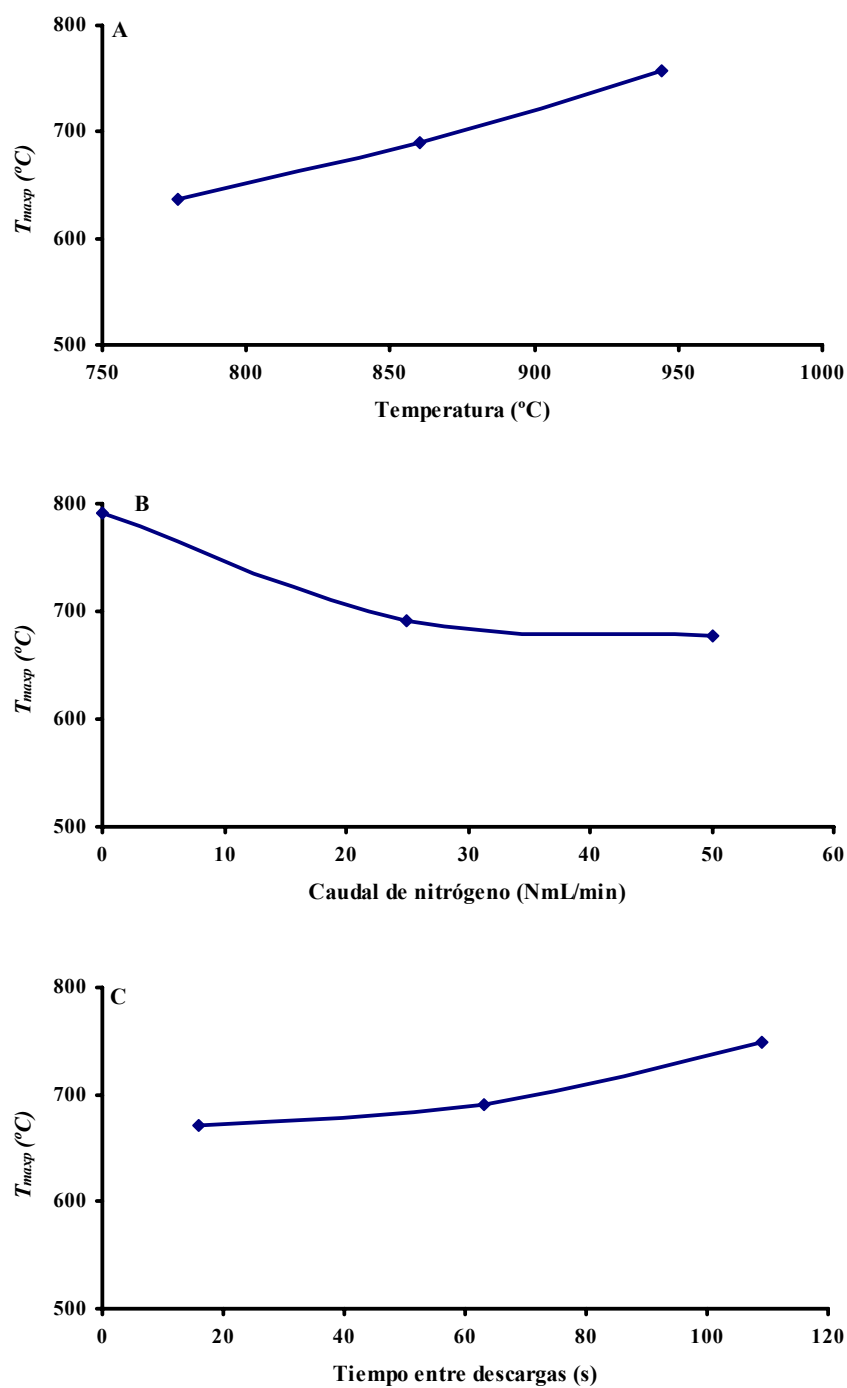


Figura 5.28. Valores de T_{maxp} . (A) Influencia de la temperatura de pirólisis (caudal de nitrógeno: 25 NmL/min; tiempo entre descargas: 63 s). (B) Influencia del caudal de nitrógeno (temperatura: 860 °C; tiempo entre descargas: 63 s). (C) Influencia del tiempo entre descargas (temperatura: 860 °C; caudal de nitrógeno: 25 NmL/min).

6 ESTUDIO CINÉTICO DE LA OXIDACIÓN DE LOS SÓLIDOS CARBONOSOS EN AIRE

6. ESTUDIO CINÉTICO DE LA OXIDACIÓN DE LOS SÓLIDOS CARBONOSOS EN AIRE

Los análisis termogravimétricos (TG) han sido ampliamente utilizados para estudiar la reactividad de materiales carbonosos en atmósfera oxidante. En la bibliografía sobre el tema se puede encontrar una amplia gama de materiales carbonosos estudiados mediante esta técnica: madera (Cordero et al., 1991; Branca et al., 2007), carbón mineral (Cousins et al., 2006; Sima-Ella et al. 2005), sólidos carbonosos procedentes de biomasa (Kastanaki, 2006; Bhat et al., 2001), sólidos carbonosos obtenidos a partir de neumáticos fuera de uso (González et al., 2001), sólidos carbonosos tipo “soot” procedentes de máquinas diesel (López-Fonseca et al., 2006; Stratakis et al., 2003; Neeft et al., 1997), entre otros.

La reactividad de un sólido carbonoso con oxígeno depende, en buena parte, de la estructura del mismo, de forma que los sólidos carbonoso más ordenados presentan una reactividad menor que aquellos con menor orden estructural (Vander Wal et al., 2003; Cuesta et al., 2001).

Existen dos tipos de métodos termogravimétricos, según la temperatura del ensayo sea constante (métodos isotermos) o no (métodos no isotermos). Los métodos isotermos precisan de más experimentos para realizar un estudio completo del proceso objeto de estudio y, además deben contar con la descomposición térmica producida hasta alcanzar la temperatura de ensayo.

6.1. Estudios de reactividad no isotermos

Los análisis termogravimétricos no isotermos proporcionan información sobre la evolución de la masa de sólido con respecto al tiempo y temperatura. Las curvas TG y DTG de los 17 sólidos carbonosos estudiados están recogidas en el Anexo VII. A modo de ejemplo, la Figura 6.1 muestra las obtenidas para la muestra PE1, donde se puede observar que la reacción de oxidación del sólido carbonoso comienza a una

temperatura inicial (T_{ini}) en torno a 550 °C, transcurre pasando por un máximo en la velocidad de reacción (T_{rmax}) a unos 765 °C y finaliza, alcanzando conversión prácticamente completa, para una temperatura final (T_{fin}) de 808 °C. La oxidación de los 17 sólidos carbonosos tiene lugar a temperaturas comprendidas entre 470 y 559 para T_{ini} y 670 y 815 °C para T_{fin} , según se recoge en la Tabla 6.1.

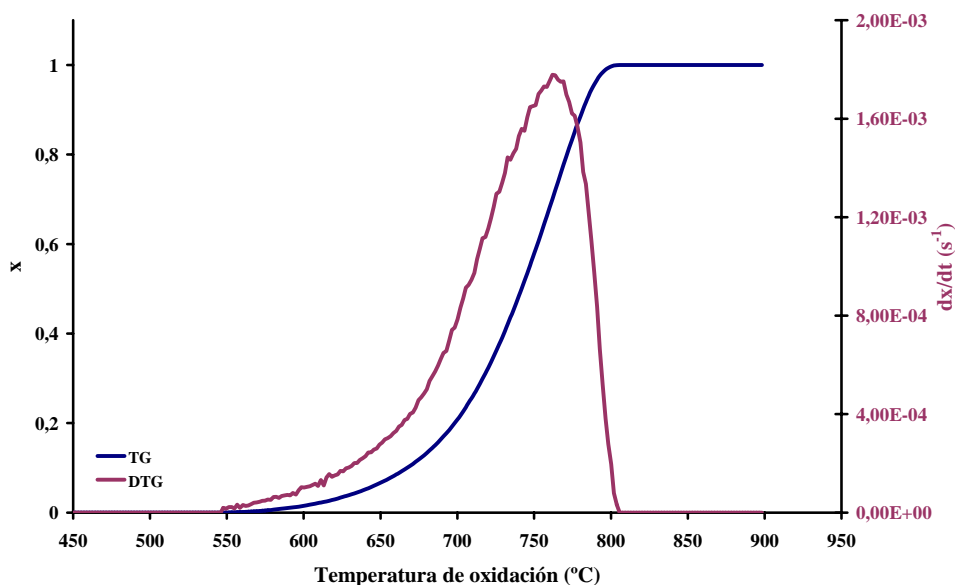


Figura 6.1. Curvas TG y DTG del sólido carbonoso PE1.

La influencia de la temperatura de pirólisis sobre la reactividad del sólido carbonoso se puede ver en la Figura 6.2, en la que se han recogido las curvas TG y DTG de los sólidos carbonosos PE9, PE12 y PE13 las cuales fueron obtenidas con una temperatura de pirólisis de 860, 944 y 776 °C, respectivamente. Se puede observar que a medida que aumenta la temperatura de pirólisis las curvas TG se encuentran desplazadas hacia valores de temperatura de oxidación mayores (Figura 6.2A), indicando que los sólidos carbonosos obtenidos a una mayor temperatura de pirólisis son menos reactivos. Así, el sólido carbonoso obtenido a 776 °C completa su oxidación a 670 °C, temperatura a la cual los sólidos carbonosos obtenidos a 860 y 944 °C se encuentran en valores de conversión de 0,72 y 0,53, respectivamente. La menor reactividad de los sólidos carbonosos obtenidos a temperaturas de pirólisis altas es indicativa de una estructura más ordenada. Por otro lado, en las curvas DTG de la Figura 6.2B se puede observar que la temperatura de máxima reactividad aumenta con la pirólisis, alcanzando valores de 630, 703 y 714 °C para los sólidos

carbonosos obtenidos a temperaturas de pirólisis de 776, 860 y 944 °C, respectivamente.

Tabla 6.1. Valores de temperatura inicial y final de oxidación y temperatura de máxima reactividad de los sólidos carbonosos estudiados.

Muestra	T_{ini} (°C)	T_{max} (°C)	T_{fin} (°C)
PE1	550	765	808
PE2	553	764	815
PE3	504	711	771
PE4	525	735	793
PE5	478	608	717
PE6	510	745	787
PE7	482	662	724
PE8	496	654	734
PE9	494	703	761
PE10	479	628	701
PE11	483	718	790
PE12	492	714	805
PE13	471	630	670
PE14	559	753	790
PE15	500	640	735
PE16	483	625	744
PE17	525	742	788

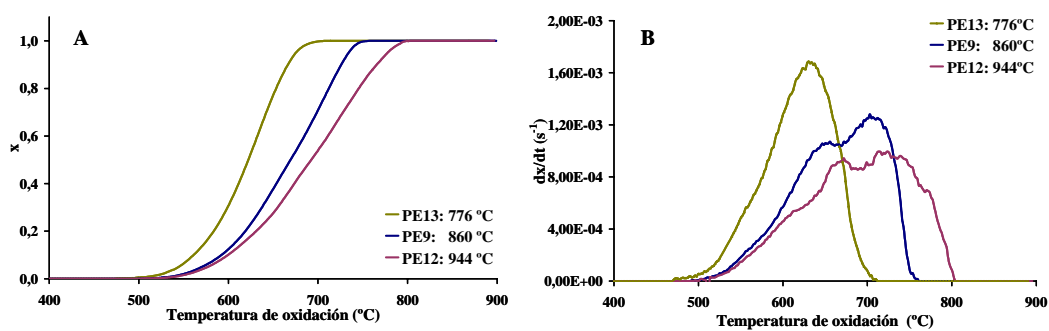


Figura 6.2. Curvas TG y DTG de los puntos central y estrella de temperatura.

En la Figura 6.3 se muestran las curvas TG y DTG correspondientes a los sólidos carbonosos obtenidos con diferentes caudales de nitrógeno en la pirólisis (PE9, PE16 y PE17). Las curvas TG muestran que los sólidos carbonosos tienen una temperatura de oxidación mayor a medida que disminuye el caudal de nitrógeno, así cuando el sólido carbonoso obtenido con 50 NmL/min de nitrógeno durante la pirólisis alcanza la máxima conversión, el sólido obtenido sin pasar un caudal de nitrógeno continuo presenta una conversión de tan sólo 0,5 (Figura 6.3 A). La temperatura de máxima reactividad aumentan cuando el caudal de nitrógeno disminuye, según se desprende del análisis de las curvas DTG mostradas en la Figura 6.3 B. Así, se tienen valores de T_{max} de 625, 703 y 742 °C para los sólidos carbonosos obtenidos con caudales de nitrógeno de 50, 25 y 0 NmL/min respectivamente.

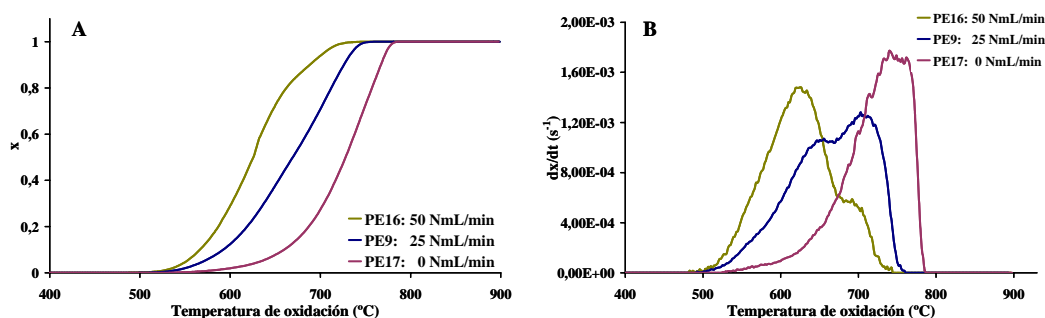


Figura 6.3. Curvas TG y DTG de los puntos central y estrella de caudal de nitrógeno.

El tiempo entre descargas de la alimentación de LDPE durante la pirólisis influye significativamente en la reactividad de los sólidos carbonosos obtenidos, según se puede apreciar en la Figura 6.4, donde se han representado las curvas TG y DTG de los sólidos carbonosos PE9, PE14 y PE15 correspondientes a 16, 63 y 109 s de tiempo entre descargas, respectivamente. Así, se puede observar que cuanto mayor es el tiempo entre descargas, mayor es la temperatura de oxidación que presenta la muestra (Figura 6.4.A), lo que indica a su vez, que es un sólido carbonoso menos reactivo, consecuencia de su mayor ordenamiento estructural. La influencia del tiempo de descargas en la oxidación del sólido carbonoso se ve reflejada también en la T_{max} (Figura 6.4.B), cuyo valor aumenta a medida que lo hace el tiempo entre descargas, obteniéndose unos valores de 640, 703 y 753 °C para tiempos entre descargas de 16, 63 y 109 s, respectivamente.

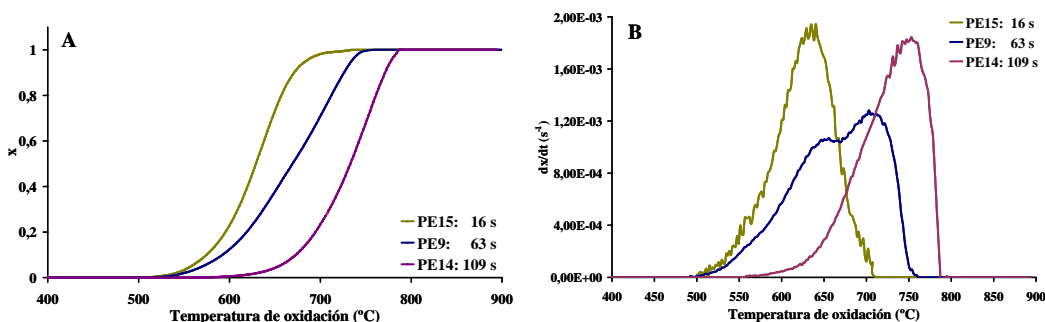


Figura 6.4. Curvas TG y DTG de los puntos central y estrella de tiempo entre descargas.

La Figura 6.5 muestra las curvas de TG y DTG de los sólidos carbonosos obtenidos a la mayor temperatura de pirólisis (PE12), el mayor tiempo entre descargas (PE14) y el menor caudal de nitrógeno (PE17), así como de dos grafitos sintéticos comerciales (G0.1 y G20). Se puede observar que los sólidos carbonosos PE14 y PE17 presentan una reactividad muy similar, con curvas TG y DTG prácticamente iguales. La muestra PE12 presenta un comportamiento diferente al de los sólidos carbonosos PE14 y PE17, ya que comienza la oxidación a una temperatura menor que los otros dos y, sin embargo, alcanza un valor similar de temperatura final de oxidación. La diferencia de la oxidación de la muestra PE12 se aprecia claramente en la forma de las curvas DTG en la que el éste sólido muestra un perfil multimodal, que podría ser indicativa de una composición heterogénea, con una fracción de relativamente alta reactividad, y otra menos reactiva, con un comportamiento similar al de las muestras PE14 y PE17. Las curvas TG obtenidas para los dos grafitos sintéticos analizados presentan temperaturas de oxidación mayores que los sólidos carbonosos con los que se comparan, confirmando así que los grafitos son menos reactivos que los tres sólidos carbonosos. Por tanto, si bien el orden estructural de los sólidos carbonosos aumenta con la temperatura, el tiempo entre descargas y la disminución de caudal de nitrógeno, no llega alcanzar un grado semejante al del grafito.

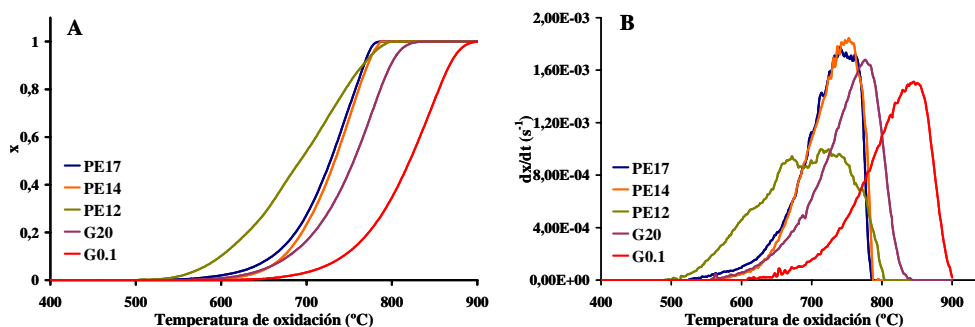


Figura 6.5. Curvas TG y DTG de los sólidos carbonosos PE12, PE14 y PE17 y de los grafitos sintéticos G20 y G0.1.

Con el fin de agrupar la información proporcionada por las curvas TG y DTG en un solo parámetro se plantea el empleo de T_{rmax} como indicador de cada uno de los sólidos carbonosos. Este parámetro permite el estudio estadístico de la influencia de las condiciones de pirólisis sobre la reactividad en atmósfera de aire, según el diseño de experimentos planteado.

En la Tabla 6.2 se muestran los efectos de las variables de pirólisis sobre T_{rmax} . La temperatura (T) y el tiempo entre descargas (t) conducen a un aumento medio de T_{rmax} de 65,3 y 45,4 °C, respectivamente, cuando estas variables pasan del nivel -1 al +1. Sin embargo, el efecto contrario puede observarse en el caso del caudal de nitrógeno (C), donde su aumento del nivel -1 al +1 provoca un efecto medio sobre T_{rmax} de -51,1 °C. Los efectos cruzados de las variables estudiadas son inferiores a los obtenidos para los efectos principales, no obstante los efectos cruzados de la temperatura y caudal (TC) y tiempo y caudal (tC) presentan valores considerables.

En la Tabla 6.3 se resume el análisis de varianza de los efectos sobre T_{rmax} . Los efectos principales (temperatura, caudal de nitrógeno y tiempo entre descargas) superan el 90 % de significación estadística (valores de p inferiores a 0,1). Los efectos cruzados TC y tC presentan una significación en torno al 85 %, por lo que se pueden considerar significativos en este estudio. El efecto cruzado tT , así como los efectos cuadráticos no son significativos, presentando valores de p superiores a 0,25. El análisis de varianza de los efectos significativos se muestra en la Tabla 6.4.

Tabla 6.2. Efectos de los factores principales y sus interacciones sobre T_{rmax} (°C).

Efecto	Valor	Error
<i>T</i>	65,3	± 5,7
<i>t</i>	45,4	± 5,7
<i>C</i>	-51,1	± 5,7
<i>Tt</i>	11,5	± 7,5
<i>TC</i>	26,5	± 7,5
<i>tC</i>	-30	± 7,5
<i>TT</i>	-16,3	± 7,0
<i>tt</i>	-8,4	± 7,0
<i>CC</i>	0,8	± 7,0
Media	708,3	± 7,5

Tabla 6.3. Análisis de varianza de los efectos sobre T_{rmax} .

Efecto	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados	Distribución F	Valor de P
<i>T</i>	14582,3	1	14582,3	129,6	0,0550
<i>t</i>	7038,7	1	7038,7	79,2	0,0703
<i>C</i>	8906,9	1	8906,9	62,6	0,0790
<i>Tt</i>	264,5	1	264,5	2,3	0,3623
<i>TC</i>	1404,5	1	1404,5	12,5	0,1732
<i>tC</i>	1800,0	1	1800,0	16,0	0,1538
<i>TT</i>	615,0	1	615,0	5,5	0,2536
<i>tt</i>	162,5	1	162,5	1,4	0,4347
<i>CC</i>	1,5	1	1,5	0,0	0,9268
Falta de ajuste	7866,9	5	1573,4	14,0	0,1974
Error puro	112,5	1	112,5	---	---
Total	42801,6	15		---	---

$R^2=81,36\%$

Tabla 6.4. Análisis de varianza de los efectos significativos sobre T_{max} .

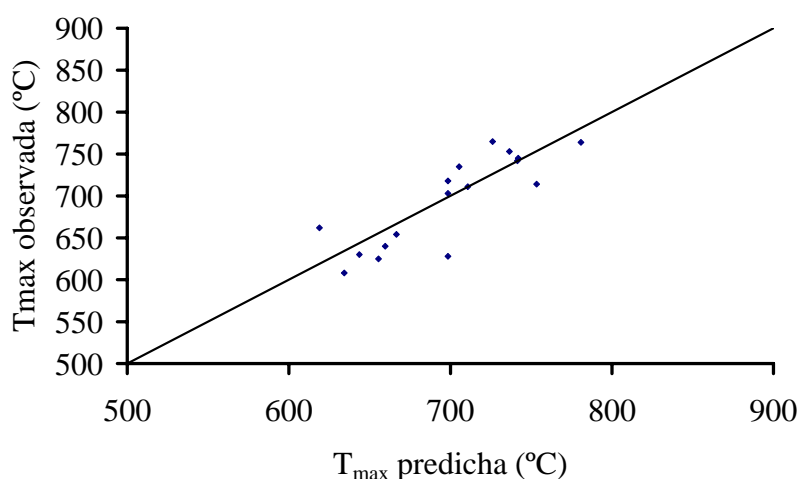
Efecto	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados	Distribución F	Valor de P
T	14582,3	1	14582,3	129,6	0,0550
t	7038,7	1	7038,7	79,2	0,0703
C	8906,9	1	8906,9	62,6	0,0790
TC	1404,5	1	1404,5	12,5	0,1732
tC	1800,0	1	1800,0	16,0	0,1538
Falta de ajuste	8956,6	9	995,1	8,8	0,2521
Error puro	112,5	1	112,5	---	---
Total	42801,6	15		---	---

 $R^2=78,81\%$

La ecuación resultante del ajuste de los resultados experimentales a una función cuadrática viene dada por:

$$T_{max}(^{\circ}\text{C}) = 450,04 + 0,2119T - 14,6231C + 1,7346t + 0,0177TC - 0,0363Ct \quad [6.1]$$

La Figura 6.6 muestra la representación de los valores experimentales de T_{max} frente a los calculados con dicha ecuación, donde se puede apreciar la validez de la misma.


Figura 6.6. Valores experimentales y calculados de T_{max} .

La ecuación obtenida permite representar mapas de contornos donde se relacionan la función objetivo, en este caso T_{max} , con las variables de pirólisis tomadas de dos en dos y manteniendo la tercera en su valor central. Así, la Figura 6.7 muestra el mapa de contornos obtenido a partir de la ecuación obtenida para un tiempo entre descargas de 63 s. Se puede observar que el efecto cruzado de la temperatura y el caudal de nitrógeno, ya que el aumento de T_{max} es más acusado cuanto mayor es el caudal de nitrógeno utilizado. Así, para caudales en torno a 10 NmL/min la variación de T_{max} es de 50 °C cuando la temperatura de pirólisis varía de 780 a 940 °C, y el incremento es de 150 °C cuando el caudal de nitrógeno es de 50 NmL/min. En la misma gráfica se puede observar que T_{max} disminuye cuando aumenta el caudal de nitrógeno en la pirólisis, siendo este efecto mucho más pronunciado para temperaturas de pirólisis bajas.

El mapa de contornos de la Figura 6.8, muestra un comportamiento lineal de T_{max} con la temperatura y el tiempo entre descargas, debido a la ausencia de efecto cruzado entre las dos variables consideradas, como ya quedó de manifiesto en el análisis de varianza.

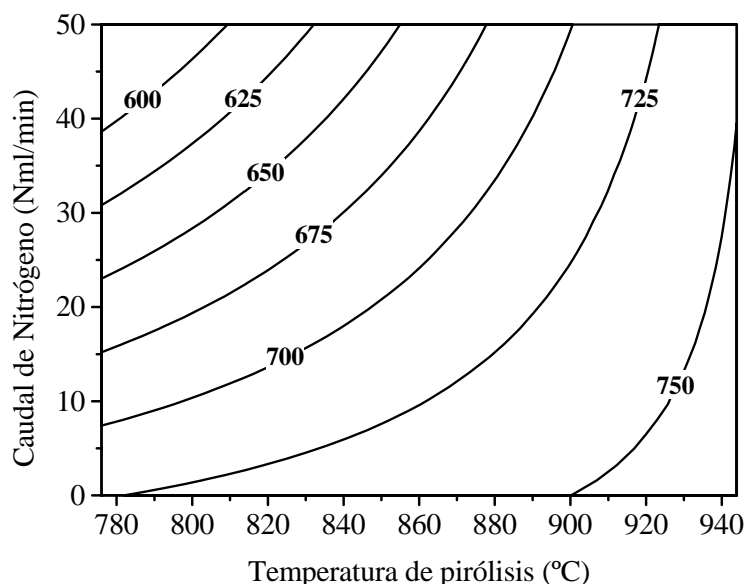


Figura 6.7. Mapa de contornos de T_{max} para $t = 63$ s.

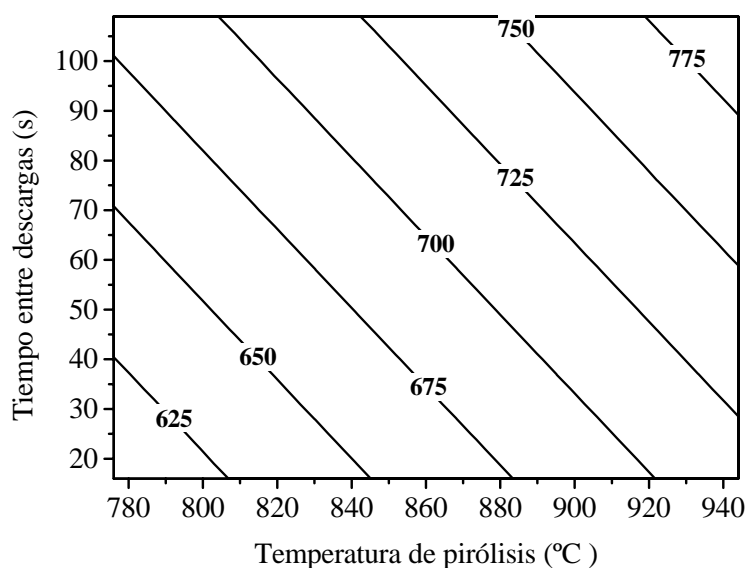


Figura 6.8. Mapa de contornos de T_{max} para $C = 25$ NmL/min.

En la Figura 6.9, donde se ha representado el mapa de contornos para una temperatura de pirólisis de 860 °C. Se puede observar que T_{max} aumenta a medida que disminuye el caudal de nitrógeno y aumenta con el tiempo entre descargas de LDPE. Se puede observar que la tendencia de las curvas de contorno no son lineales, debido a la influencia del efecto cruzado entre la temperatura y el caudal del nitrógeno. Así, la variación de T_{max} es muy pequeña, e incluso nula, para valores de tiempo entre descargas muy bajos (20 s) y es mucho mayor para valores altos de tiempo entre descargas (109 s).

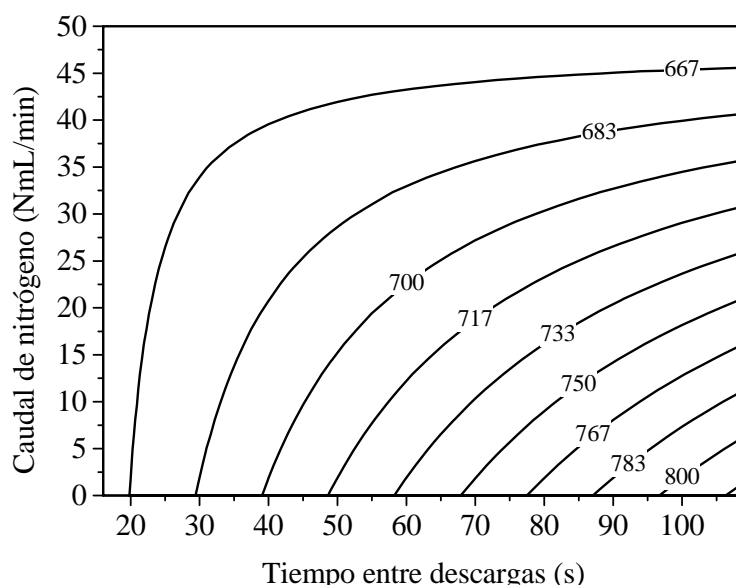


Figura 6.9. Mapa de contornos de T_{max} para $T = 860$ °C.

6.1.1. Análisis cinético de los datos termogravimétricos no isotermos

La oxidación de sólidos carbonosos ha sido descrita generalmente mediante un modelo cinético de reacción química de primer orden para diferentes materiales carbonosos tales como carbón mineral (Sima-Ella et al., 2005, de la Puente et al., 2000) madera (Cordero et al. 1990), “soot” de máquinas diesel (Stratakis et al., 2003), char de residuos de neumáticos (González et al. 2001) y char de biomasa (Bhat et al., 2001), entre otros. La ecuación cinética que rige un modelo cinético de orden 1 viene dada por la expresión [6.2].

$$\frac{dx}{dt} = k(1 - x) \quad [6.2]$$

donde: x es la conversión, $x = \frac{(m_0 - m)}{m_0}$, considerando m_0 la masa de sólido

carbonoso inicial y m la que queda en cada momento.

t es el tiempo.

k es la constante cinética de reacción (t^{-1}).

En el caso de condiciones no isotermas, la ecuación puede expresarse, considerando la influencia de la temperatura de reacción mediante la ecuación de Arrhenius, llegando a la expresión [6.3].

$$\frac{dx}{dt} = A e^{\frac{-E}{RT}} (1 - x) \quad [6.3]$$

donde: A es el factor preexponencial

E es la energía de activación

R es la constante de los gases

T es la temperatura

En los ensayos no isotermos el tiempo y la temperatura están relacionados por la velocidad de calentamiento, que en el caso de este estudio ha sido siempre de 10 °C/min, mediante la expresión:

$$T = T_0 + 10t \quad [6.4]$$

Los resultados experimentales de los ensayos termogravimétricos realizados con los sólidos carbonosos se ajustaron a la ecuación [6.3] para conversiones comprendidas entre el 5 y el 95 %. Dicho ajuste se realizó mediante el programa Scientist 3.0 (Micromath). Este programa permite la utilización directa de la ecuación diferencial y realiza un ajuste no lineal de los datos de conversión mediante una minimización de la suma de los residuos al cuadrado.

Los ajustes obtenidos son muy satisfactorios, presentando unos valores de R^2 superiores a 0,999 en todos los casos. A modo de ejemplo, la Figura 6.10 muestra los resultados experimentales de conversión frente a temperatura de la muestra PE1 junto con los valores predichos por el modelo, pudiéndose observar la práctica superposición de ambas curvas, lo cual demuestra la validez del modelo cinético empleado.

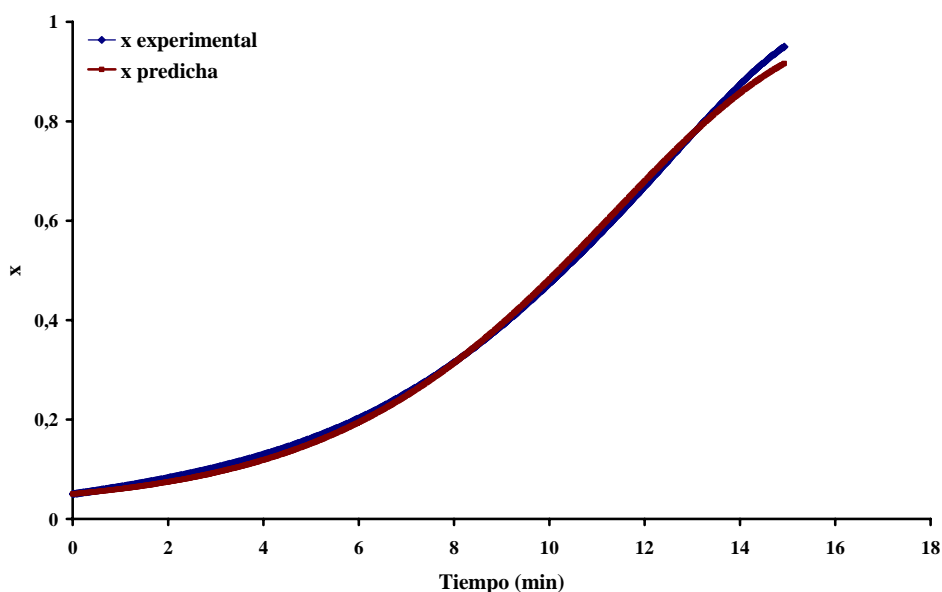


Figura 6.10. Comparación entre la curva termogravimétrica experimental y la calculada a partir del modelo cinético de primer orden para la muestra PE1.

En la Tabla 6.5 se recogen los valores de energía de activación aparente y factor preexponencial que resultan del ajuste de los datos experimentales al modelo cinético de orden 1, así como las desviaciones estándar de cada uno de los valores recogidos para los sólidos carbonosos y el valor R^2 indicativo de la calidad del ajuste. Los valores de energía de activación aparente obtenidos, varían entre 126 y 245 kJ/mol con desviaciones típicas en todos los casos por debajo de 1,1 kJ/mol.

El factor preexponencial muestra valores comprendidos entre $1,55 \cdot 10^6$ y $1,21 \cdot 10^{13} \text{ min}^{-1}$, presentando desviaciones relativamente altas ($2,30 \cdot 10^5$ - $1,54 \cdot 10^{12} \text{ min}^{-1}$). El factor preexponencial puede ser analizado en conjunto con la energía de activación aparente. Así, la Figura 6.11 muestra la relación entre ambos parámetros, conocida como efecto de compensación cinética, ya descrita en la bibliografía (Galway, 1977; Cordero et al., 1989; Toniolo et al., 2008).

Tabla 6.5. Valores de energía de activación aparente y factor preexponencial para el modelo de primer orden.

Muestra	E (kJ/mol)	A (min^{-1})	δE (kJ/mol)	δA (min^{-1})	R^2
PE1	228,9	1,21E+11	1,1	1,56E+10	0,99948
PE2	245,8	7,80E+11	1,0	9,78E+11	0,99979
PE3	150,5	2,58E+07	0,6	2,02E+06	0,99899
PE4	230,9	2,69E+11	0,7	2,41E+10	0,99820
PE5	128,2	6,85E+06	0,2	2,30E+05	0,99996
PE6	209,3	2,23E+10	1,1	3,05E+09	0,99924
PE7	151,3	8,60E+07	0,6	6,69E+06	0,99974
PE8	241,5	1,21E+13	1,0	1,54E+12	0,99990
PE9	160,7	2,71E+08	0,8	2,72E+07	0,99964
PE10	173,0	2,68E+09	0,9	2,68E+08	0,99968
PE11	173,2	3,20E+08	0,6	2,55E+07	0,99961
PE12	126,5	1,55E+06	0,4	7,67E+04	0,99980
PE13	167,6	1,20E+09	0,3	4,71E+07	0,99996
PE14	212,4	2,09E+10	0,5	1,34E+09	0,99996
PE15	191,5	2,67E+10	0,5	1,89E+09	0,99991
PE16	126,8	3,96E+06	1,0	5,55E+05	0,99921
PE17	229,2	1,89E+11	1,0	2,23E+10	0,99966

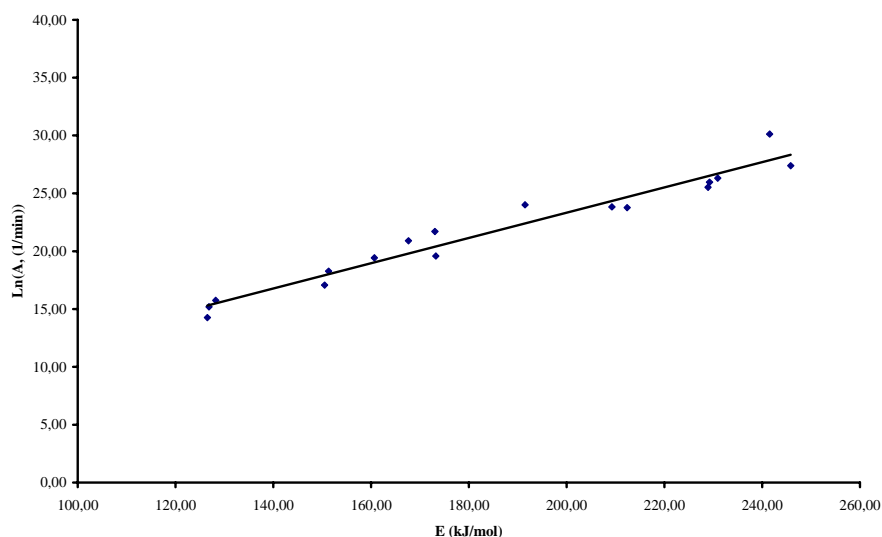


Figura 6.11. Compensación cinética de los parámetros E y A por ajuste de los datos experimentales.

Los datos de A y E del presente trabajo se ajustan a la expresión:

$$A = 4,44e^{(0,11E)} \quad [6.5]$$

Los valores de energía de activación aparente obtenidos para los sólidos carbonosos de este trabajo caen dentro del intervalo recogido en la bibliografía. Debido a la heterogeneidad y diferencias estructurales que presentan los sólidos carbonosos, dicho intervalo es muy amplio, variando desde 50 a 524 kJ/mol (Neeft et al., 1997). Así la oxidación en atmósfera de aire conduce a valores entre 100-150 kJ/mol para carbón mineral (Gopalakrishnan et al., 1996; de la Puente 2000; Sigma-Ella et al., 2005), entre 52 y 243 kJ/mol para neumáticos fuera de uso (González et al., 2001), de 180-250 kJ/mol sólidos para carbonosos obtenidos a partir de biomasa (Bhat et al., 2001; Marquez-Montesinos et al., 2002), entre otros. Concretando para materiales carbonosos tipo “soot”, su reactividad depende, en buena parte, de su estructura, la cual viene condicionada por el material de partida, las características del sistema de obtención y las condiciones de trabajo. Por tanto, la reacción en oxígeno de estos materiales puede presentar un intervalo de energías de activación relativamente amplio. En bibliografía se encuentran valores comprendidos entre 100 y 190 kJ/mol (Neeft et al., 1997; Stratakis et al., 2003; Yezerets et al., 2005; López-Fonseca et al., 2006; Toniolo et al., 2008).

La Figura 6.12 muestra la influencia de las variables de pirólisis sobre la energía de activación aparente. El aumento de temperatura de 744 a 860 °C no produce una influencia apreciable sobre este parámetro, para valores de 25 NmL/min de caudal de nitrógeno y 63 s de tiempo entre descargas y su incremento de de 860 a 944 °C provoca una ligera disminución de la misma (Figura 6.12.A). La influencia del caudal de nitrógeno sobre la energía de activación aparente, para unos valores de 860 °C y 63 s de tiempo entre descargas, se puede observar en la (Figura 6.12.B), donde se aprecia que el aumento de caudal de nitrógeno conlleva a valores de energía de activación menores pasando de 229,2 kJ/mol cuando no hay un flujo continuo de nitrógeno a 126,8 kJ/mol cuando éste es de 50 NmL/min.

La Tabla 6.6 muestra los efectos medios estimados de las variables de pirólisis: temperatura (T), caudal de nitrógeno (C) y tiempo entre descargas de LDPE (t), sobre la energía de activación aparente. Se puede observar que la temperatura y el tiempo entre descargas producen un aumento medio de la energía de activación aparente al pasar del nivel (-1) al (+1) de 8,3 y 10,7 kJ/mol, respectivamente. El aumento de caudal de nitrógeno, sin embargo, produce una disminución de la energía de activación aparente, cuyo valor medio es de 64,5 kJ/mol cuando el caudal de nitrógeno varía del nivel -1 (10 NmL/min) al nivel +1 (40 NmL/min). Los efectos cruzados de las variables y los términos cuadráticos presentan unos valores cercanos a los individuales de las variables, lo que indica que son factores relevantes e indicativos de la complejidad del fenómeno estudiado.

En la Tabla 6.7 se presenta el análisis de varianza de los efectos sobre la energía de activación de aparente. La mayoría de los efectos analizados resultan significativos, con valores de p comprendidos entre 0,0036 y 0,1107, lo cual supone un grado de significación superior al 89 %, excepto para el efecto individual de la temperatura cuyo valor de p es de 0,1671 y su efecto cuadrático (TT) con un valor de p de 0,3196.

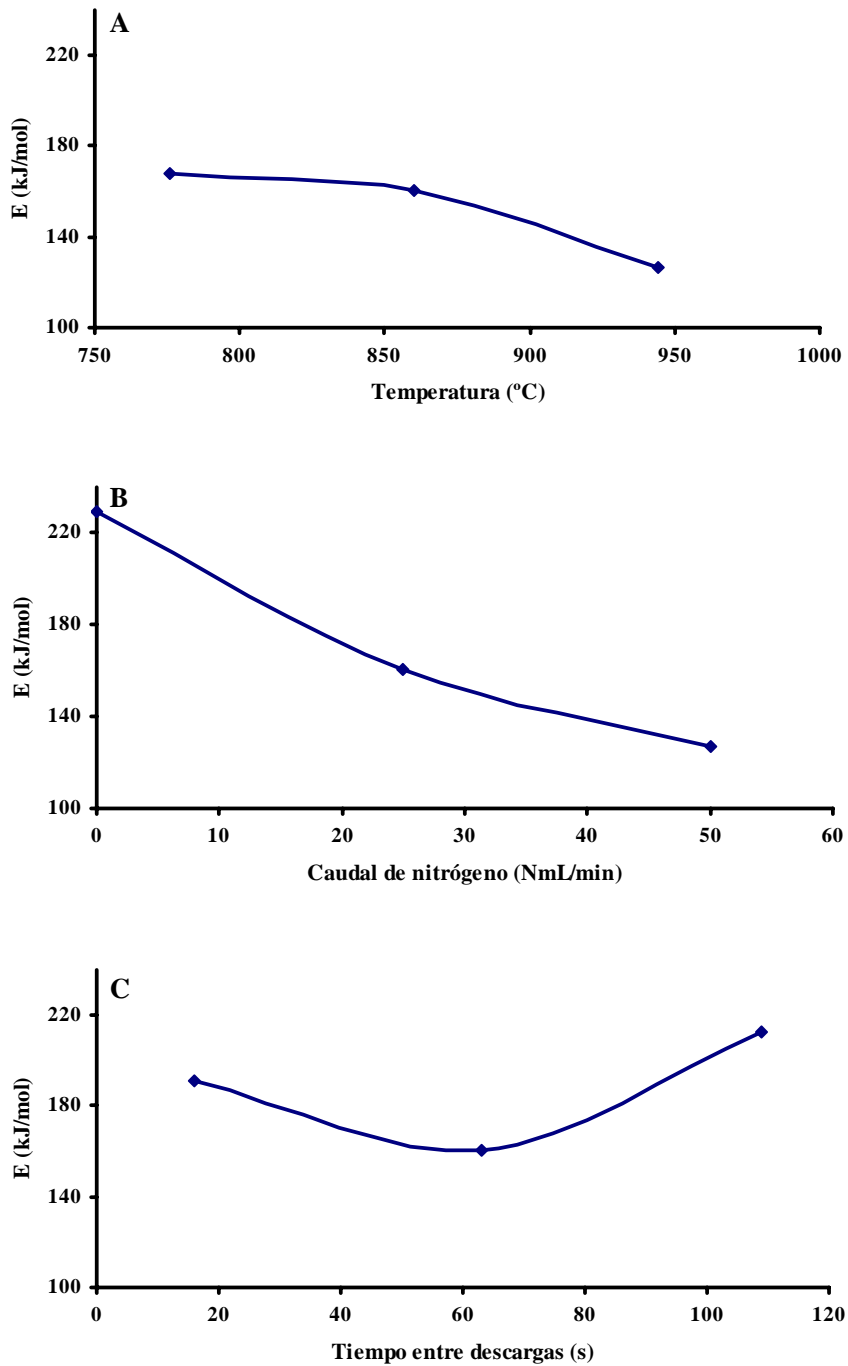


Figura 6.12. Energía de activación aparente (A) Influencia de la temperatura (caudal de nitrógeno: 25 NmL/min; tiempo entre descargas: 63 s). (B) Influencia del caudal de nitrógeno (temperatura: 860 °C; tiempo entre descargas: 63 s). (C) Influencia del tiempo entre descargas (temperatura: 860 °C; caudal de nitrógeno: 25 NmL/min).

Tabla 6.6. Efectos de los factores principales y sus interacciones sobre la energía de activación aparente (kJ/mol) para el modelo de primer orden.

Efecto	Valor	Error
<i>T</i>	8,3	± 3,9
<i>t</i>	10,7	± 3,9
<i>C</i>	-64,5	± 3,9
<i>Tt</i>	37,2	± 5,1
<i>TC</i>	18,5	± 5,1
<i>tC</i>	18,2	± 5,1
<i>TT</i>	-5,6	± 4,3
<i>tt</i>	33,2	± 4,3
<i>CC</i>	16,3	± 4,3
Media	167,6	± 4,1

Tabla 6.7. Análisis de varianza de los efectos sobre la energía de activación aparente

Efecto	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados	Distribución F	Valor de P
<i>T</i>	234,8	1	234,8	4,53	0,1671
<i>t</i>	391,7	1	391,7	7,56	0,1107
<i>C</i>	14227,1	1	14227,1	274,65	0,0036
<i>Tt</i>	2763,6	1	2763,6	53,35	0,0182
<i>TC</i>	682,8	1	682,8	13,18	0,0682
<i>tC</i>	660,8	1	660,8	12,76	0,0702
<i>TT</i>	89,3	1	89,3	1,72	0,3196
<i>tt</i>	3100,3	1	3100,3	59,85	0,0163
<i>CC</i>	745,5	1	745,5	14,39	0,0630
Falta de ajuste	4572,2	5	914,5	17,65	0,0545
Error puro	103,6	2	51,8	---	---
Total	27796,5	16		---	---

$R^2 = 83,18 \%$

Para obtener la ecuación resultante del ajuste de los datos experimentales, se han considerado los efectos con significado mayor del 85 %. En el caso de la temperatura, aunque el grado de significación resulta menor de 85 %, se ha tenido en cuenta para mantener la estructura jerárquica del mismo, puesto que los efectos cruzados de la temperatura con el tiempo entre descargas (Tt) y con el caudal de nitrógeno (TC) deben ser considerados por su alto grado de significación. El análisis de varianza de los efectos considerados significativos se muestra en la Tabla 6.8. La ecuación resultante viene dada por:

$$E \text{ (kJ/mol)} = -1274,95 - 1,0699T - 14,8594t - 16,1144C + 0,0135173Tt + 0,0123183TC + 0,0220333tC + 0,0230279tt + 0,0398364CC \quad [6.6]$$

Tabla 6.8. Análisis de varianza de los efectos significativos sobre la energía de activación aparente.

Efecto	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados	Distribución F	P
T	234,7	1	234,7	4,53	0,1671
t	391,7	1	391,7	7,56	0,1107
C	14227,1	1	14227,1	274,65	0,0036
Tt	2763,6	1	2763,6	53,35	0,0182
TC	682,8	1	682,8	13,18	0,0682
tC	660,8	1	660,8	12,76	0,0702
tt	3745,9	1	3745,9	72,31	0,0183
CC	992,3	1	992,3	19,16	0,0420
Falta de ajuste	4661,5	6	776,9	15,00	0,0628
Error puro	103,6	2	51,8	---	---
Total	27796,5	16		---	---

$R^2 = 82,86 \%$

La Figura 6.13 muestra la representación de los valores de energía de activación aparente experimentales y los calculados mediante la ecuación [6.6]. Por valores experimentales se entiende los recogidos en la Tabla 6.5, resultantes del ajuste de los datos cinéticos.

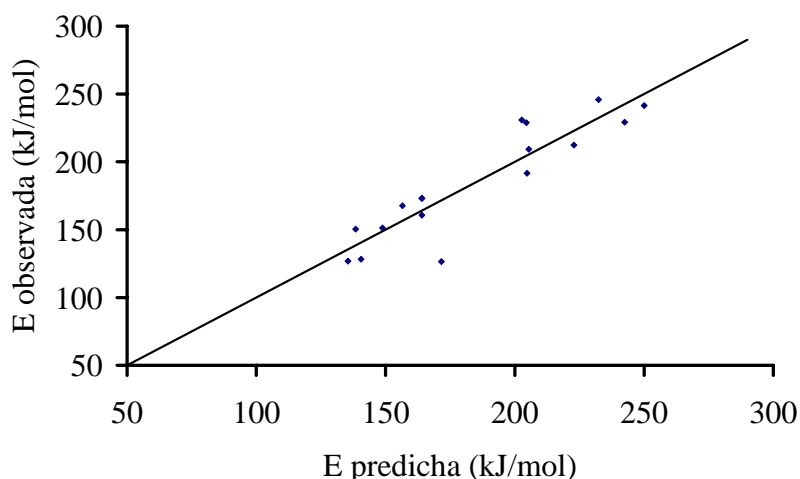


Figura 6.13. Valores experimentales y predichos de E.

La Figura 6.14 muestra el mapa de contornos obtenido a partir de la ecuación [6.6] para un tiempo entre descargas de LDPE de 63 s. Se puede observar claramente el efecto cruzado de la temperatura y el caudal de nitrógeno ya que, para valores de caudales de nitrógeno entre 0 y 25 NmL/min la temperatura de pirólisis no manifiesta influencia significativa sobre la energía de activación aparente y, sin embargo, para caudales de nitrógeno entre 25 y 50 NmL/min, la energía de activación aparente aumenta ligeramente cuando lo hace la temperatura de pirólisis. La Figura 6.15 muestra el mapa de contornos obtenido para el tiempo entre descargas y la temperatura de pirólisis, manteniendo el caudal de nitrógeno en 25 NmL/min. La temperatura y el tiempo entre descargas muestran una influencia cruzada importante, que se manifiesta con una ligera disminución de la energía de activación aparente con la de pirólisis para valores de tiempo entre descargas entre 16 y 63 s y un ligero aumento de la misma para un tiempo entre descargas entre 63 y 109 s. La Figura 6.16 muestra el mapa de contornos para una temperatura de pirólisis de 860 °C, en el que se puede apreciar el efecto cruzado entre el caudal de nitrógeno y el tiempo entre descargas.

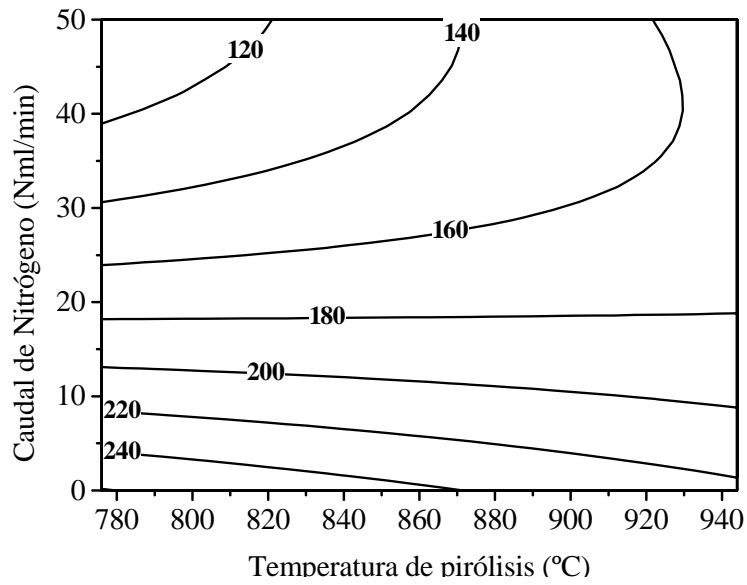


Figura 6.14. Mapa de contornos de E para $t = 63$ s

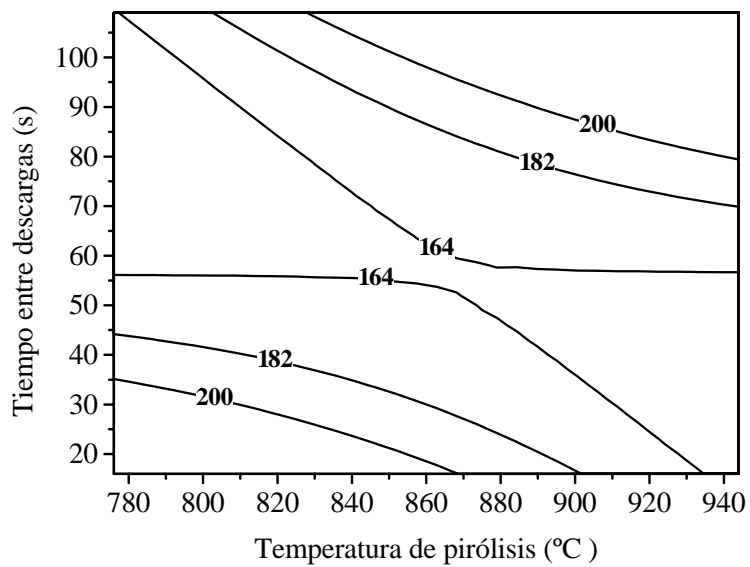


Figura 6.15. Mapa de contornos de E para $C = 25$ NmL/min.

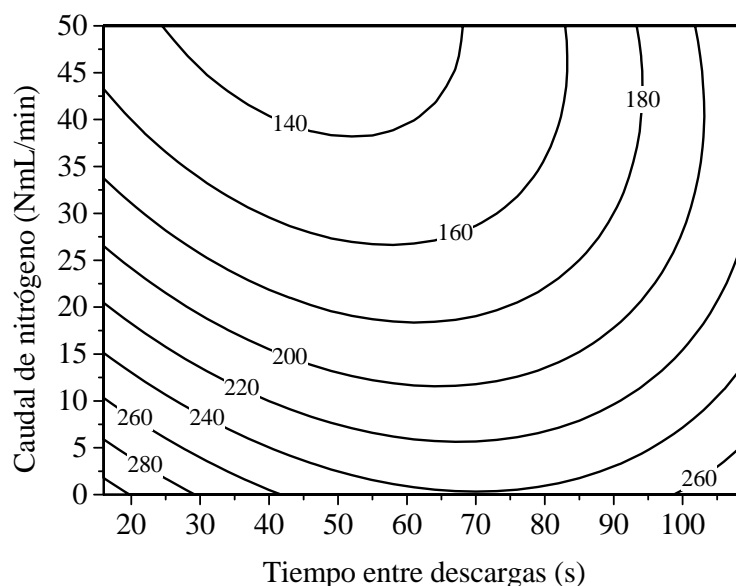


Figura 6.16. Mapa de contornos de E, para $T = 860\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Algunos autores como Neeft et al. (1997) concluyen que es difícil establecer una relación clara entre la estructura de los sólidos carbonosos y la energía de activación en su reacción con oxígeno, debido a la heterogeneidad superficial y diversidad estructural de estos sólidos. Sin embargo, es generalmente aceptado que la energía de activación aumenta cuando la estructura del sólido carbonoso es más ordenada. De acuerdo con los resultados del capítulo 5, el grado de ordenamiento de la estructura de los sólidos carbonosos obtenidos por pirólisis de LDPE aumenta con la temperatura y el tiempo entre descargas y disminuye con el caudal de nitrógeno. Como promedio, la energía de activación aparente aumenta a medida que aumenta la temperatura y el tiempo entre descargas, y disminuye el caudal de nitrógeno, sin embargo, los efectos cruzados de estas variables son muy notorios haciendo que las tendencias observadas para la temperatura y el tiempo entre descargas no muestren resultados claros en todo el intervalo de valores estudiados.

6.2. Estudios de reactividad isotermos

Los estudios de reactividad con aire isotermos se llevaron a cabo con el objeto de comparar los resultados de energía de activación aparente obtenidos por vía no isoterma. Se seleccionó para ello el sólido carbonoso PE15, obtenido con unas condiciones de pirólisis de 860 °C, 25 NmL/min de nitrógeno y 16 s de tiempo entre descargas. Del estudio no isoterma se obtuvo para el sólido carbonoso PE15 una energía de activación intermedia entre los valores correspondientes a los distintos sólidos carbonosos ensayados vía no isoterma (191,5 kJ/mol).

Las Figura 6.17 y Figura 6.18 muestran las curvas TG obtenidas para unas temperaturas comprendidas entre 450 y 900 °C, en las que se puede observar la evolución de la conversión del sólido en función del tiempo de oxidación para cada una de las temperaturas de oxidación estudiadas. La velocidad de oxidación del sólido carbonoso aumenta conforme lo hace la temperatura de oxidación. Así, la oxidación llevada a cabo a una temperatura de 450 °C alcanza una conversión del 20 % en 1.000 minutos mientras que a 650 °C se llega a valores de conversión completa en 100 minutos y a 900 °C la conversión completa se alcanza en 5 minutos.

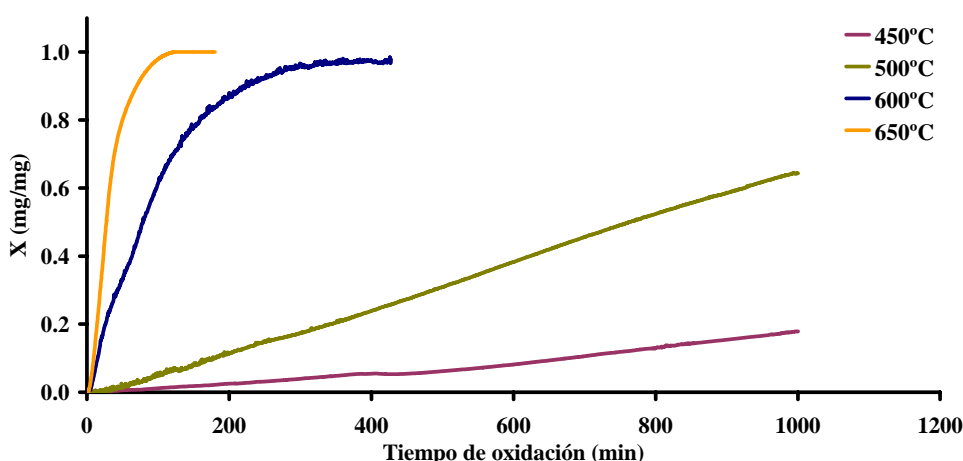


Figura 6.17. Curvas TG obtenidas en aire para el sólido carbonoso PE15 a temperaturas entre 450 y 650 °C.

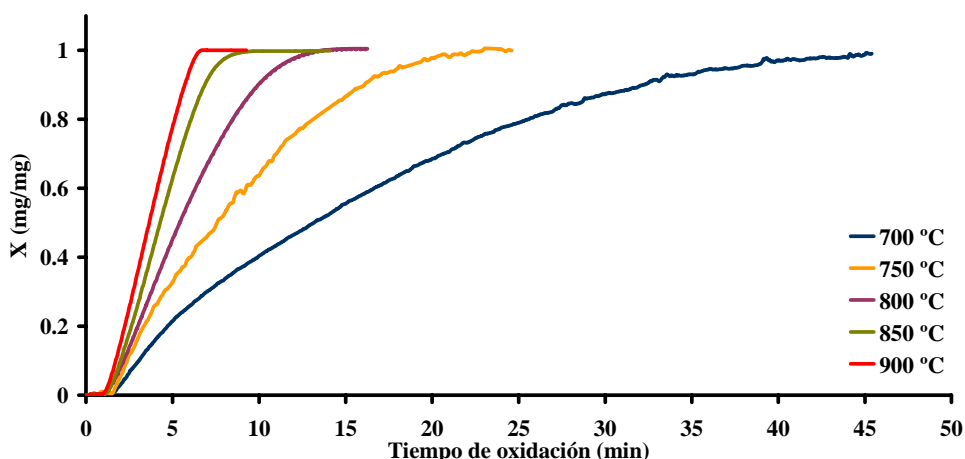


Figura 6.18. Curvas TG obtenidas en aire para el sólido carbonoso PE15 a temperaturas entre 700 y 900 °C.

6.2.1. Análisis cinético de los datos termogravimétricos isotermos

Para llevar a cabo el análisis cinético de los resultados de TG isotermos se empleó el mismo modelo cinético de orden 1. La ecuación [6.2] integrada con las condiciones, $t=0$, $x=0$ y $t=t$, $x=x$, conduce a:

$$-\ln(1-x) = Kt \quad [6.7]$$

Los resultados experimentales de TG se ajustaron a la ecuación [6.7] mediante regresión lineal de los mismos obteniéndose ajustes con valores de R^2 superiores a 0,99. La Tabla 6.9 muestra los valores de la constante cinética aparente obtenidos para cada una de las temperaturas de oxidación estudiadas, así como el valor R^2 del ajuste lineal. Se puede observar que los valores de la constante cinética aumentan con la temperatura de oxidación, comprendiendo valores desde 0,0003 min^{-1} para 450 °C hasta 0,2752 min^{-1} para 900 °C.

Tabla 6.9. Valores de la constante cinética aparente para la oxidación isoterma del sólido carbonoso PE15 en aire.

Temperatura de oxidación (°C)	K (min ⁻¹)	R ²
450	0,0003	0,9993
500	0,0009	0,9904
600	0,0079	0,9935
650	0,0296	0,9945
700	0,0579	0,9970
750	0,1101	0,9971
800	0,1689	0,9966
850	0,2258	0,9922
900	0,2752	0,9945

En la Figura 6.19 se muestra la representación de Arrhenius de K frente $1/T$, como se puede apreciar, la representación no es completamente lineal, pudiéndose diferenciar dos tramos en el intervalo de temperaturas estudiadas: uno entre 450 y 750 °C y otro entre 800 y 900 °C. La energía de activación aparente presenta un valor de 51,2 kJ/mol en el intervalo de temperatura entre 800 y 900 °C y 124,7 kJ/mol entre 450 y 750 °C. Esta diferencia sugiere la existencia de un cambio de mecanismo a valores altos de temperatura de oxidación. El valor de energía de activación obtenido a temperaturas entre 450 y 750 °C, está dentro del intervalo de valores habituales de energía de activación en procesos que presentan control químico. Sin embargo, la energía de activación para el intervalo 800-900 °C podría responder a un acoplamiento de control químico y físico. A medida que aumenta la temperatura también lo hace la velocidad de la reacción química, llegando un punto en que la difusión puede resultar el fenómeno controlante de la velocidad del proceso. Este resultado también ha sido observado por algún otro estudio (Bhat y col., 2001) en el que se investigó la oxidación de char obtenido a partir de cáscara de arroz a diferentes temperaturas (500-750 °C).

En los análisis termogravimétricos no isotermos presentados en el apartado 6.1 no se observó un cambio en la energía de activación de los sólidos carbonosos analizados conforme la reacción de oxidación se realizó a mayor temperatura. Por lo

que, si bien el método de análisis no isoterma presenta grades ventajas en el análisis de los resultados termogravimétricos, la sensibilidad del análisis ante cambios de mecanismos parece mayor en los ensayos isotermos.

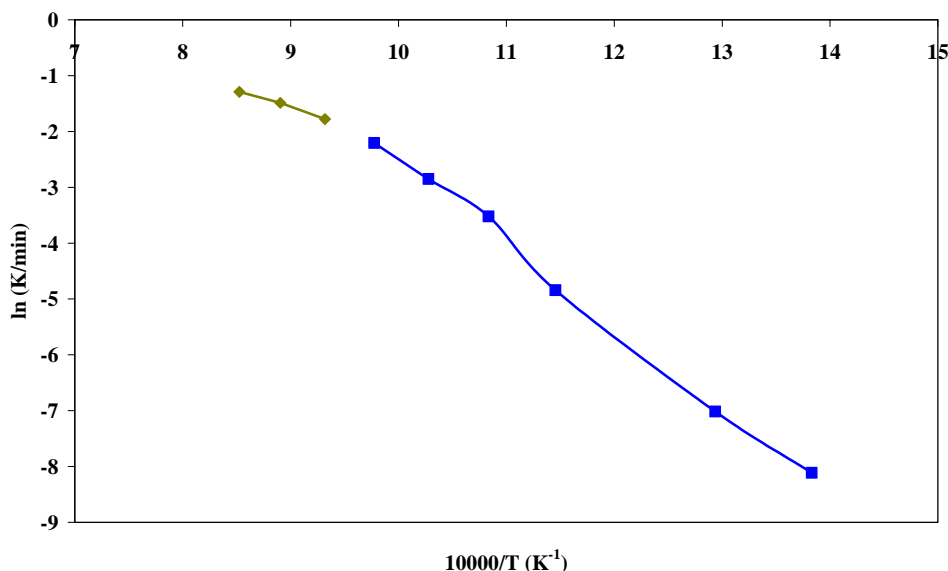


Figura 6.19. Representación de Arrhenius de K frente 1/T.

Por otra parte, el sólido carbonoso PE15 es un producto heterogéneo, compuesto por varias especies carbonosas, según se vio en los ensayos de TPO presentados en el apartado 5.6. Las especies carbonosas diferentes presentan distinta reactividad, lo que da lugar a la obtención de diferentes energías de activación durante el proceso de oxidación del sólido carbonoso en aire. Sin embargo, las especies menos ordenadas se oxidan preferentemente a temperaturas más bajas, lo que concuerda con el valor más alto de E obtenido a dichas temperaturas.

Tanto la energía de activación para las regiones de alta temperatura (51,2 kJ/mol) y baja temperatura (124,7 kJ/mol), como su valor promedio para todo el intervalo (114,0 kJ/mol), difieren sensiblemente del valor de energía de activación aparente calculado por el método no isoterma (191,5 kJ/mol). Cordero et al. (1989) estudiaron la cinética de la gasificación de madera con aire mediante métodos isotermos y no isotermos, observando diferencias entre los resultados obtenidos por ambos métodos difieren, siendo los valores obtenidos por el método no isoterma superiores a los obtenidos por el método isoterma.

7. TRATAMIENTO TÉRMICO A ALTA TEMPERATURA DE LOS SÓLIDOS CARBONOSOS

7 TRATAMIENTO TÉRMICO A ALTA TEMPERATURA DE LOS SÓLIDOS CARBONOSOS

Los tratamientos térmicos a alta temperatura son métodos utilizados frecuentemente para modificar las propiedades de carbones naturales y sólidos carbonosos obtenidos por diferentes técnicas. El tratamiento térmico a alta temperatura puede cambiar significativamente la estructura del sólido de partida, dando lugar a un mayor ordenamiento, incluso en tres dimensiones; se habla entonces de una estructura más cristalina y más cercana a la del grafito. De acuerdo con el “Comité Internacional para la Caracterización y Terminología del Carbono” (1982), los sólidos carbonosos que adquieren un ordenamiento en tres dimensiones mediante tratamiento térmico suelen denominarse sólidos carbonosos grafitizables. El proceso, conocido también como grafitización, ha sido aplicado a una gran variedad de sólidos carbonosos: char de antracitas (González et al., 2007), char de ligninas (Rodríguez-Mirasol et al., 1995), fibras de carbono (Li et al., 2007) y nanotubos de carbonos (Wu et al., 2005), entre otros.

Para el tratamiento térmico a alta temperatura con vistas a la posible grafitización de los sólidos carbonosos obtenidos por pirólisis de LDPE se seleccionaron las muestras correspondientes al punto central (PE9) y puntos estrella (PE12-PE17) del diseño de experimentos. Además, se estudió también la muestra PE20, obtenida en las condiciones de 944 °C de temperatura, 109 s de tiempo entre descargas y caudal de nitrógeno nulo durante la pirólisis, que fue la que mostró un mayor ordenamiento estructural, como se ha visto en este trabajo.

Los sólidos carbonosos seleccionados fueron tratados a temperaturas de 1300, 2.000, 2.300 y 2.600 °C durante 30 minutos en un horno tubular de grafito en atmósfera de argón, tal y como se detalla en la parte experimental (Apartado 3.2.2). Los rendimientos del tratamiento térmico para cada uno de los sólidos carbonosos y temperaturas se encuentran recogidos en la Tabla 7.1. Los rendimientos obtenidos son muy altos, como cabía esperar del alto grado de carbonización que ya poseen los sólidos de partida. El rendimiento disminuye ligeramente con la temperatura, hasta

2.000 °C, valor a partir del cual se mantiene prácticamente constante. Estos resultados son consistentes con el análisis elemental de los sólidos carbonosos tratados a alta temperatura, que muestran un aumento del contenido de carbono y una disminución en el porcentaje de hidrógeno hasta 2.000 °C (Tabla 7.2), alcanzando valores superiores al 99,95 % en el contenido de carbono.

Tabla 7.1. Rendimientos del tratamiento a altas temperaturas de los sólidos carbonosos.

Muestra	η_{1300} (% p)	η_{2000} (% p)	η_{2300} (% p)	η_{2600} (% p)
PE9	97,51	93,02	93,52	93,65
PE12	97,80	96,41	96,30	96,26
PE13	95,44	93,36	93,02	92,37
PE14	99,52	97,86	97,21	96,02
PE15	97,22	94,12	94,01	93,83
PE16	96,56	97,18	97,15	97,40
PE17	99,40	99,00	98,90	98,70
PE20	98,64	99,20	99,00	98,69

Tabla 7.2. Análisis elemental del sólido carbonoso PE9 tratado a diferentes temperaturas.

Muestra	C (%)	H (%)
PE9_1300	99,87	0,12
PE9_2000	99,95	0,04
PE9_2300	99,98	0,02
PE9_2600	99,96	0,01

La pérdida de rendimiento y la variación en la composición elemental de los sólidos carbonosos con la temperatura es consecuente con el hecho de que el proceso de transformación estructural transcurre hasta 2.000 °C a través de la eliminación de defectos, tales como heteroátomos, enlaces sp^3 , estructuras en zig-zag y dislocaciones. Dichos defectos se encuentran fundamentalmente en la periferia de las unidades estructurales y su eliminación da lugar a una ligera pérdida de masa en los sólidos carbonosos de partida (Marchand, 1986). En la Figura 7.1 se puede apreciar la influencia de la historia de pirólisis sobre el rendimiento del proceso térmico posterior. Como puede verse, los sólidos obtenidos en las condiciones de pirólisis

conducentes a un mayor grado de carbonización cursan con mayor rendimiento en el tratamiento térmico posterior.

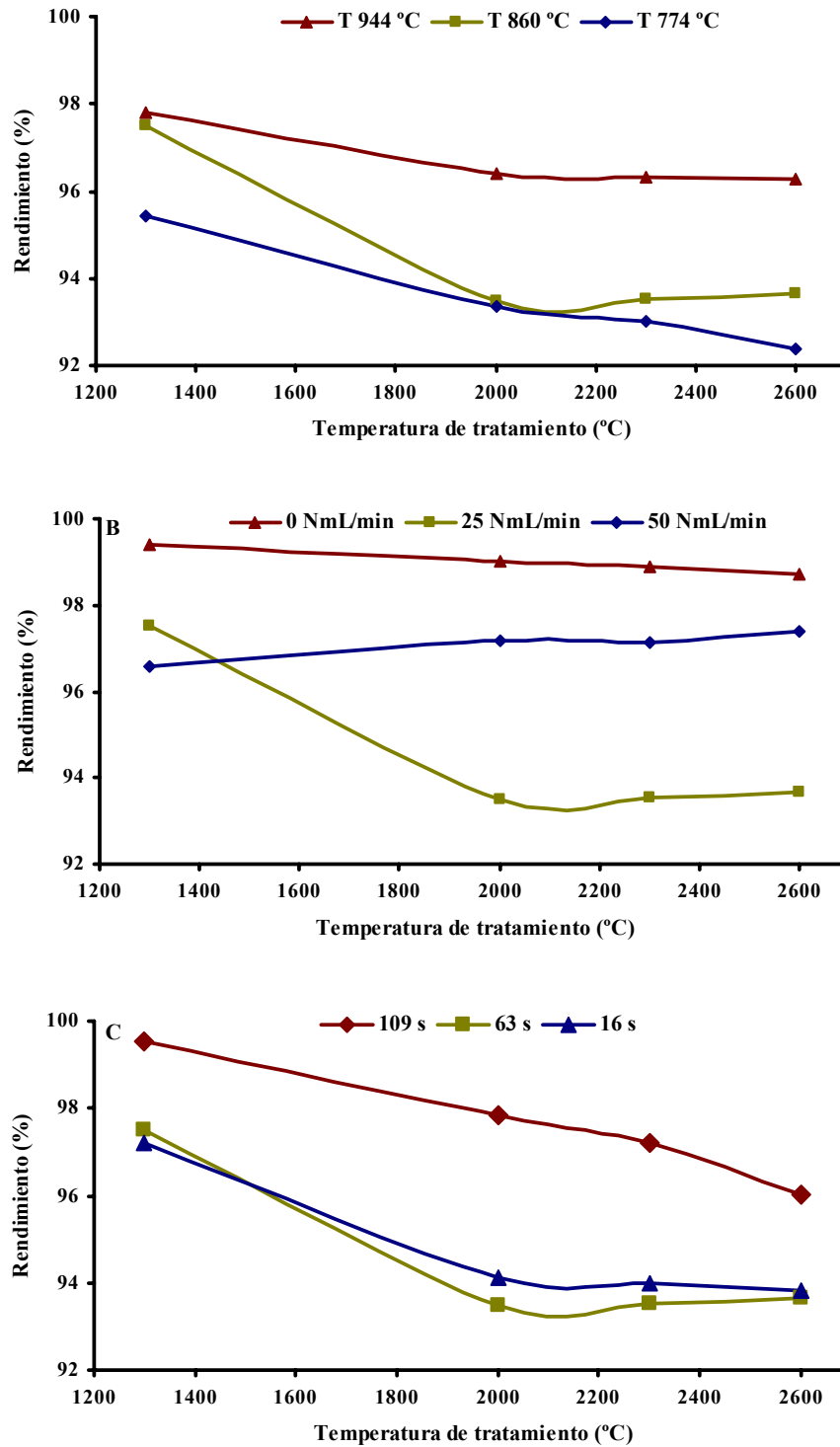


Figura 7.1. Rendimientos del proceso de tratamiento térmico. Influencia de la historia de pirólisis previa: (A) temperatura, (B) caudal de nitrógeno, (C) tiempo entre descargas.

7.1 Difracción de rayos X de los sólidos carbonosos sometidos a tratamiento a alta temperatura

Los sólidos carbonosos tratados a alta temperatura fueron analizados mediante la técnica de difracción de rayos X para unos valores de ángulo 2θ comprendidos entre 5° y 60° . La evolución de los perfiles de difracción con la temperatura de tratamiento muestran una tendencia general similar para las 8 series de sólidos carbonosos estudiados. La Figura 7.2 muestra, a modo de ejemplo, la evolución de los difractogramas con la temperatura de tratamiento para la muestra PE17. Los difractogramas del resto de las muestras se encuentran recogidos en el Anexo II. Puede observarse claramente como un aumento en la temperatura de tratamiento térmico conlleva un aumento progresivo de la intensidad del pico principal (002), el cual aparece para posiciones de ángulo 2θ en torno a 26° . Se observa, asimismo una disminución de la anchura del pico a medida que aumenta la temperatura de tratamiento. El pico (002) está presente en todos los perfiles de difracción de especies carbonosas, siendo su forma un indicador del desarrollo estructural del carbón en dos dimensiones; así, un pico ancho y poco pronunciado corresponde a sólidos carbonosos con bajo orden en su estructura y un pico estrecho y marcado es característico de sólidos carbonosos con un mayor desarrollo de su estructura en dos dimensiones (Marchand, 1986; Li et al., 2007). Por tanto, el aumento de la temperatura de tratamiento conlleva un aumento en el ordenamiento de la estructura de los sólidos carbonosos en dos dimensiones.

El cambio en la forma del pico (002), especialmente en su altura es mucho más notable entre los difractogramas de las muestras tratadas a 1.300°C y 2.000°C que para el resto de temperaturas; dicha observación está de acuerdo con el hecho de que en el proceso de ordenación estructural los cambios que tienen lugar hasta los 2.000°C están relacionados con el crecimiento en dos dimensiones de la estructura cristalina. En el tratamiento térmico hasta 2.000°C se produce la eliminación de defectos en los extremos de las unidades cristalinas del sólido carbonoso para dar lugar a la formación de capas gráficas paralelas dispuestas a modo de columnas (Figuereido, 1986) que son responsables de una mayor intensidad del pico (002).

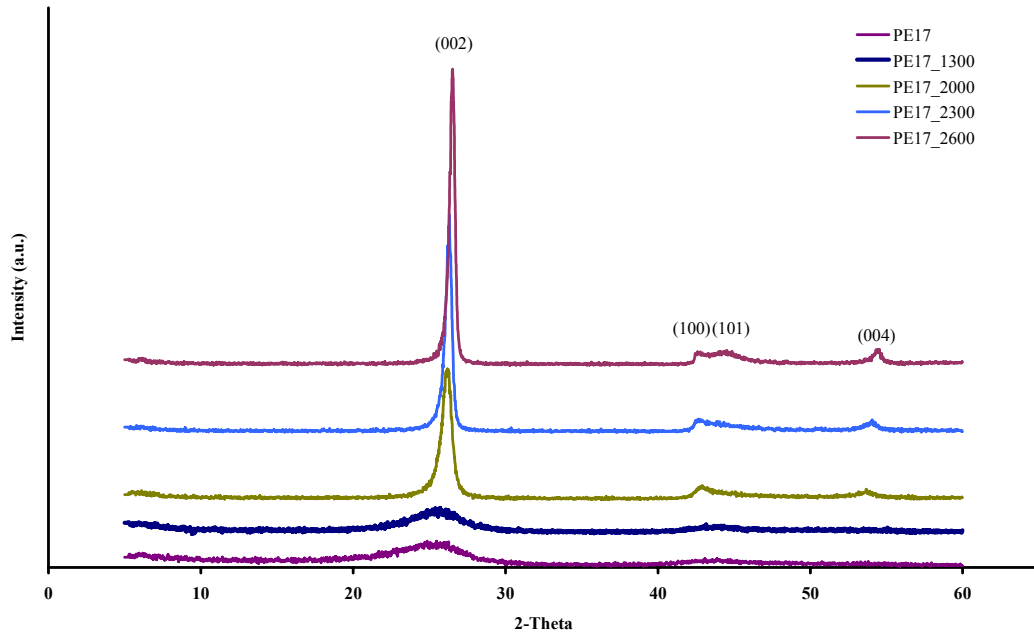


Figura 7.2. Perfiles de difracción de rayos X para la muestra PE17 tratada a distintas temperaturas.

La Figura 7.3 muestra en detalle los difractogramas de rayos X para el intervalo de 2θ entre 40 y 60°. Los difractogramas indican que a medida que aumenta la temperatura de tratamiento se produce un desarrollo de los picos (100) y (004), los cuales aparecen a valores de 2θ en torno a 43° y 55°. Estos picos son especialmente relevantes en las muestras tratadas a las temperaturas más altas, es decir a 2.300 y 2.600 °C.

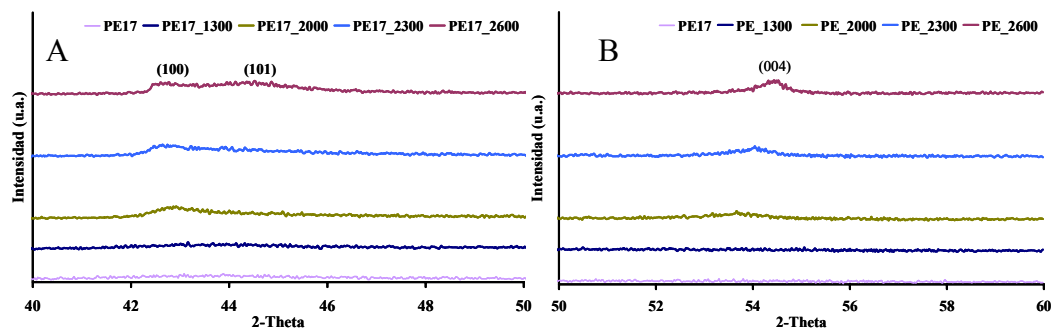


Figura 7.3. Detalle de los picos (100) y (101) (A) y (004) (B) de los perfiles de difracción de rayos X de la muestra PE17 tratada a distintas temperaturas.

La muestra tratada a 2.600 °C presenta especialmente diferenciado el pico (101), el cual aparece para posiciones de ángulo de 44,5°. El desarrollo de los picos (100), (101) y (004) está relacionado con el crecimiento cristalino en tres dimensiones. Así, durante el proceso de grafitización y para temperaturas superiores a 2.000 °C tiene lugar la alineación de las capas gráficas del carbono turbostrático. La alineación de las columnas de cristales en una misma posición relativa conduce a un crecimiento tridimensional de la estructura cristalina (Marchand, 1986). El desdoblamiento del pico (100) en dos (100 y 101) confirma el desarrollo de la estructura cristalina en tres dimensiones, situación que para las muestras estudiadas comienza a producirse a 2.600 °C.

En la Tabla 7.3 se recogen los parámetros principales obtenidos a partir de los espectros de difracción de rayos X para las muestras analizadas. Los parámetros considerados son la posición de los picos (002) y (100) y la anchura a mitad de altura para dichos picos (FWHM). A partir de dichos parámetros se han obtenido la distancia interplanar (d_{002}), el tamaño medio de cristal en la dirección c (L_c) y el diámetro medio cristalino (L_a). Los valores de d_{002} y L_c han sido calculados a partir del pico (002) y las ecuaciones de Bragg y de Scherrer, respectivamente. El valor de L_a ha sido obtenido a partir del pico (100) y la ecuación de Scherrer (Stanjek, 2004; Takagi, 2004).

En las 8 series de sólidos carbonosos analizadas se observa que a medida que aumenta la temperatura de tratamiento lo hace el valor de 2θ del pico (002), aproximándose al valor 26,53° tomado como valor de referencia para el grafito (Jones y Thrower, 1991). Así, por ejemplo, el valor de 2θ para el pico (002) de la muestra PE17 varía de 25,601 a 26,545° cuando la temperatura aumenta de 1.300 a 2.600 °C. A la vez, la distancia interplanar (d_{002}) disminuye significativamente a medida que aumenta la temperatura de tratamiento para cada una de las series estudiadas, aproximándose al valor de 3,354 Å, generalmente aceptado para el grafito. En el caso de la muestra PE17, la distancia interplanar varía de 3,477 a 3,355 Å cuando la temperatura de tratamiento aumenta de 1.300 a 2.600 °C.

Tabla 7.3. Parámetros cristalinos obtenidos a partir de los difractogramas de rayos X de los sólidos carbonosos tratados a diferentes temperaturas.

Muestra	2-Theta (002)	FWHM (002)	d_{002} (Å)	L_c (Å)	2-Theta (100)	FWHM (100)	L_a (Å)
PE9_1300	25,50	3,995	3,491	20,16	43,14	3,47	50,33
PE9_2000	25,96	0,924	3,430	87,23	42,49	2,43	71,64
PE9_2300	26,26	0,633	3,391	127,44	42,61	2,19	79,75
PE9_2600	26,36	0,596	3,378	135,42	42,43	0,83	210,41
PE12_1300	25,40	3,968	3,504	20,25	43,16	5,90	45,78
PE12_2000	26,00	0,789	3,424	102,24	42,56	2,43	71,79
PE12_2300	26,30	0,546	3,386	147,75	42,70	2,13	82,05
PE12_2600	26,46	0,536	3,366	150,56	42,48	0,79	219,64
PE13_1300	25,35	4,120	3,511	19,54	43,02	4,06	43,01
PE13_2000	26,00	0,899	3,424	89,70	42,59	2,76	63,21
PE13_2300	26,22	0,670	3,396	120,33	42,58	1,94	100,75
PE13_2600	26,35	0,597	3,379	135,15	42,38	0,71	244,31
PE14_1300	25,45	3,891	3,498	20,70	42,99	4,25	41,10
PE14_2000	26,03	0,845	3,421	95,42	42,58	2,49	69,96
PE14_2300	26,36	0,645	3,378	125,16	42,74	2,47	62,38
PE14_2600	26,41	0,523	3,372	154,29	42,39	0,95	183,49
PE15_1300	25,32	4,016	3,515	20,12	43,20	4,04	43,21
PE15_2000	26,02	0,845	3,421	95,42	42,56	2,56	68,19
PE15_2300	26,33	0,490	3,382	164,88	42,41	0,55	319,26
PE15_2600	26,31	0,565	3,384	142,70	42,44	0,66	262,65
PE16_1300	25,40	4,348	3,504	18,52	43,03	3,90	44,77
PE16_2000	26,13	0,919	3,408	87,73	42,64	2,74	63,62
PE16_2300	26,18	0,747	3,402	107,97	42,46	0,76	230,48
PE16_2600	26,52	0,522	3,359	154,62	42,43	0,73	239,64
PE17_1300	25,60	4,069	3,477	19,80	43,39	3,74	46,73
PE17_2000	26,21	0,788	3,398	102,36	42,76	2,58	67,67
PE17_2300	26,33	0,497	3,383	162,44	42,52	1,16	150,82
PE17_2600	26,54	0,427	3,355	189,03	42,54	0,93	186,47

La altura de dominio cristalino (L_c) aumenta también a medida que lo hace la temperatura de tratamiento, comportamiento acorde con los dos parámetros anteriormente analizados. Asimismo, el tamaño medio de diámetro cristalino (L_a) aumenta progresivamente hasta 2.300 °C, y de forma más pronunciada entre 2.300 y 2.600 °C.

La influencia de la temperatura de pirólisis previa sobre el tratamiento térmico posterior puede analizarse comparando las muestras PE9, PE13 y PE12, correspondientes a los puntos estrella y central del diseño factorial en el estudio de pirólisis. La tendencia de los parámetros de cristalinidad con la temperatura de pirólisis se muestran en la Figura 7.4. Se puede observar que las diferencias de los sólidos carbonosos obtenidos a diferentes temperaturas de pirólisis son muy pequeñas, aunque el sólido carbonoso obtenido a la temperatura de pirólisis más alta en general presenta unos valores de 2θ y d_{002} más próximos a los del grafito. Como ya se vio, una temperatura de pirólisis mayor (944 °C) favorece la formación de sólidos carbonosos con estructura más ordenada, a partir de la cual el crecimiento de cristales durante el tratamiento térmico posterior está favorecido.

Las diferencias en el tamaño de cristal L_c para las muestras obtenidas a diferentes temperaturas de pirólisis son significativas cuando el tratamiento térmico supera los 2000 °C, siendo el sólido carbonoso obtenido a una temperatura de pirólisis de 944 °C el que presenta valores superiores. Los resultados obtenidos indican que el ordenamiento de las capas de grafeno con la temperatura en la dirección c se produce con mayor facilidad en la muestra que inicialmente tiene un mayor orden estructural. El tamaño medio de diámetro cristalino no presenta diferencias significativas entre los sólidos carbonosos obtenidos a diferentes temperaturas de pirólisis a cualquiera de las temperaturas de tratamiento térmico posterior estudiadas.

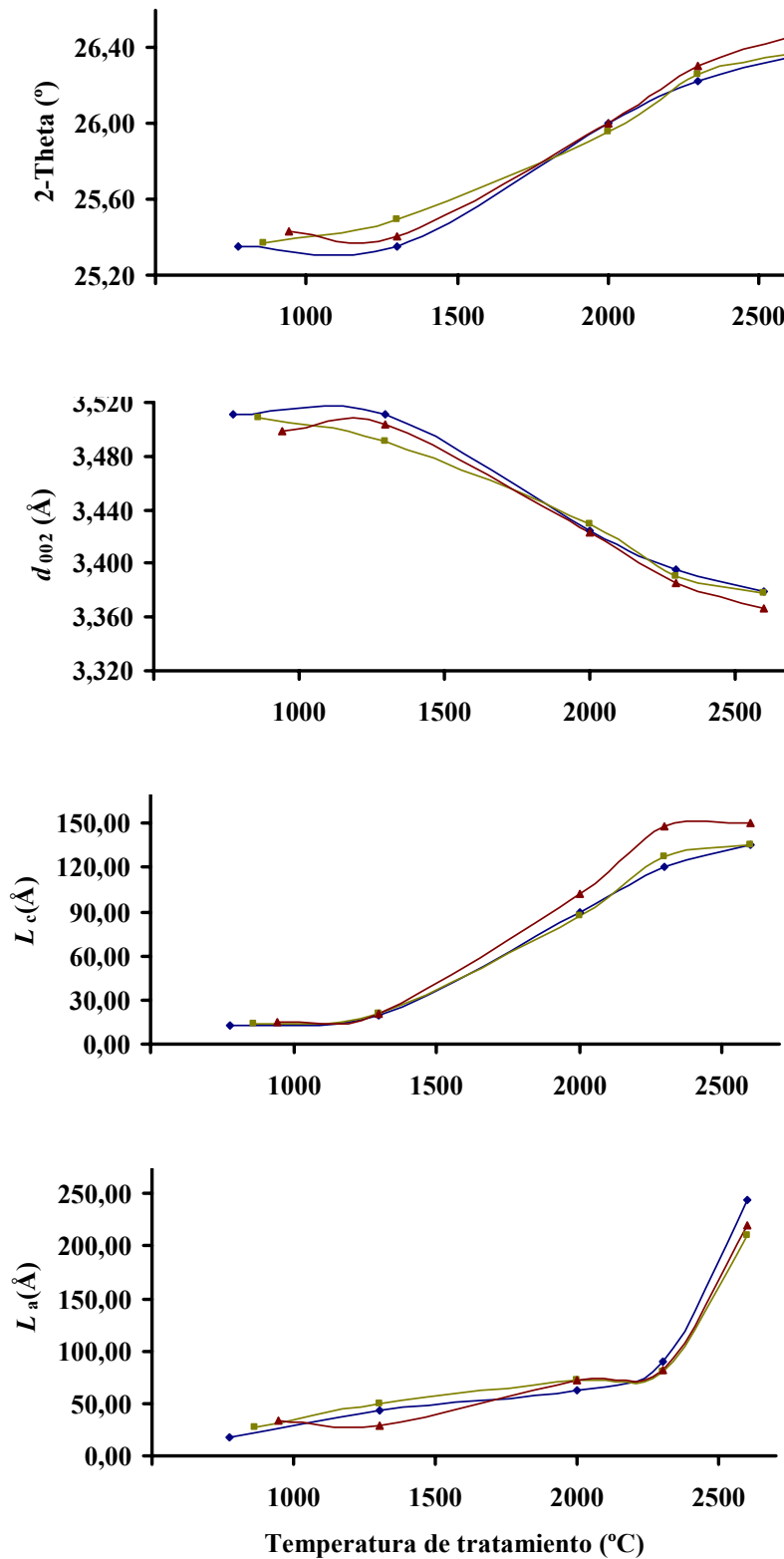


Figura 7.4. Evolución con la temperatura de tratamiento de los parámetros de cristalinidad obtenidos a partir de los difractogramas de rayos X. Influencia de la historia de pirólisis

previa. — 944 °C — 860 °C — 776 °C

El caudal de nitrógeno utilizado en la pirólisis influye también en los parámetros de cristalinidad de los sólidos carbonosos resultantes del tratamiento térmico posterior, según se muestra en la Figura 7.5, donde se representan los parámetros cristalinos de los sólidos carbonosos PE9, PE16 y PE17 que corresponden a los puntos estrella y central de caudal de nitrógeno en los ensayos de pirólisis. Se puede observar que el sólido carbonoso obtenido en la pirólisis sin flujo continuo de nitrógeno presenta unos valores de $2\theta^\circ$ superiores y de d_{002} inferiores a los sólidos carbonosos obtenidos con caudales de nitrógeno mayor para todas las temperaturas de tratamiento estudiadas. De forma análoga a lo comentado anteriormente, el mayor grado de ordenación del material de partida facilita la evolución hacia una estructura más grafitica. Esta situación puede observarse también a partir de la evolución del tamaño de cristal, coincidiendo los mayores tamaños con caudales de nitrógenos más bajos en la pirólisis.

El diámetro de cristal, L_a , obtenido a temperaturas de tratamiento altas (2.300-2.600 °C) es significativamente mayor para los sólidos obtenidos con el mayor caudal de nitrógeno en la pirólisis. Este hecho podría estar relacionado con la morfología que presenta dicho sólido carbonoso, ya que según lo expuesto en el apartado 5.3, el sólido carbonoso obtenido con mayor caudal de nitrógeno presenta una mayor aglomeración de las partículas esféricas que lo componen formando cúmulos que, aunque irregulares, conducen a un diámetro medio superior al diámetro de las partículas esféricas individuales. El diámetro mayor permite la formación de capas grafiticas con un mayor diámetro medio de cristal.

En cuanto al tiempo entre descargas de LDPE en la pirólisis previa, no parece tener una influencia significativa en la posterior evolución de la estructura con el tratamiento térmico (Figura 7.6).

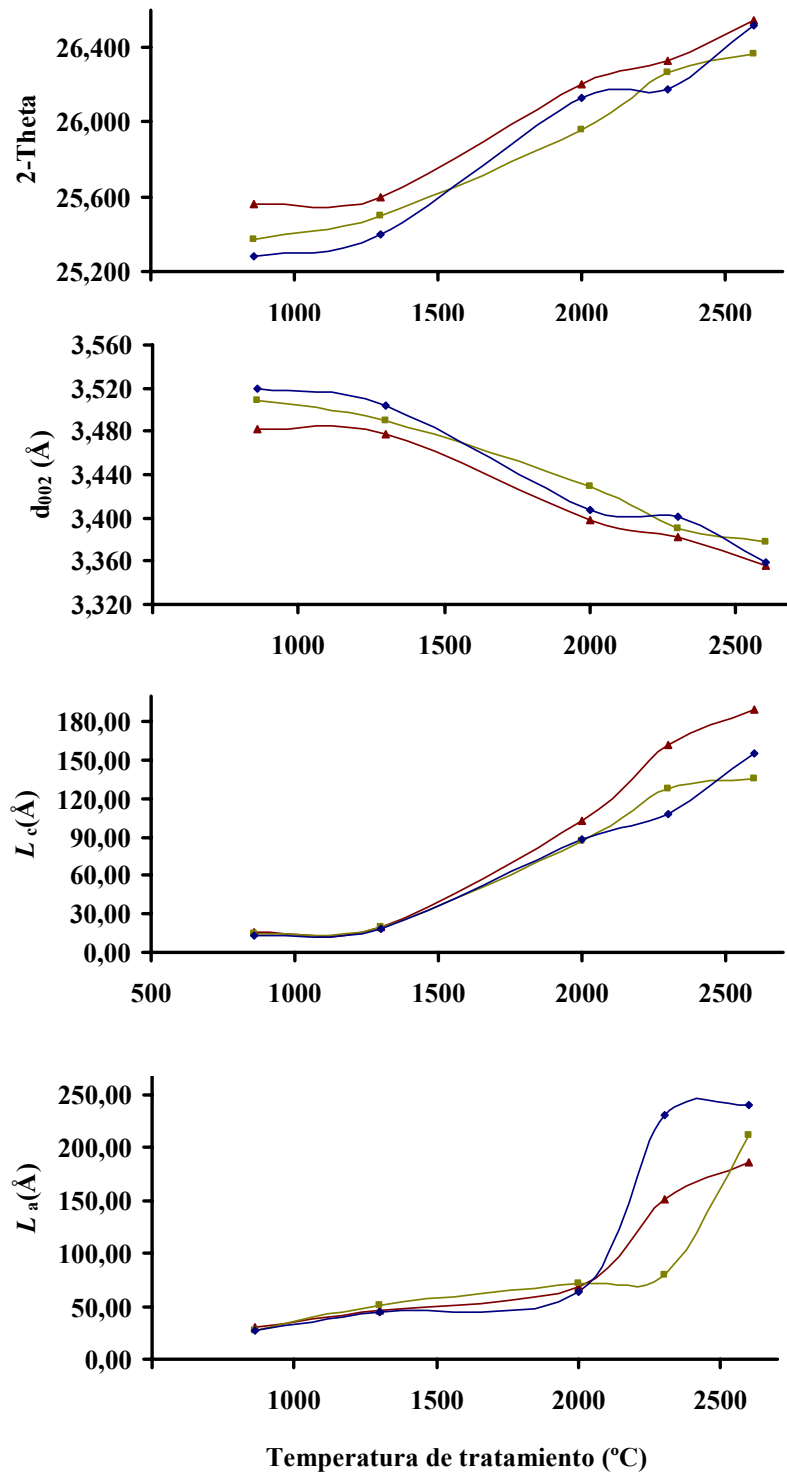


Figura 7.5. Evolución con la temperatura de tratamiento de los parámetros de cristalinidad obtenidos a partir de los difractogramas de rayos X. Influencia del caudal de nitrógeno en la pirólisis previa. — 0 NmL/min — 25 NmL/min — 50 NmL/min

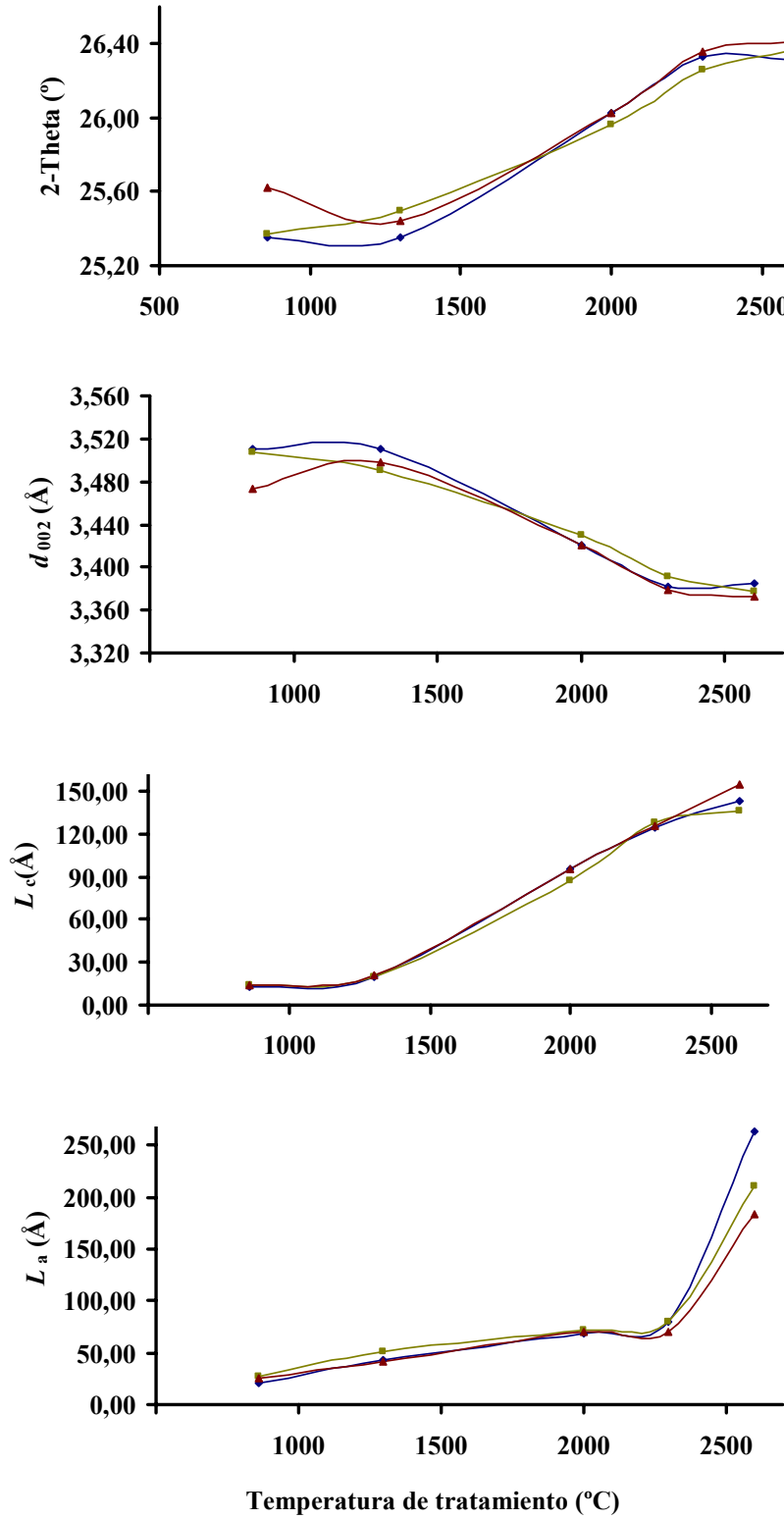


Figura 7.6. Evolución con la temperatura de tratamiento de los parámetros de cristalinidad obtenidos a partir de los difractogramas de rayos X. Influencia del tiempo entre descargas en la pirólisis previa. — 109 s — 63 s — 16 s

La muestra de sólido carbonoso PE20 fue obtenida en unas condiciones de pirólisis en las que las variables fueron fijados en los valores más favorables atendiendo al rendimiento de la operación, según se detalló en el apartado 5.1 (Temperatura: 944 °C, Caudal de nitrógeno: 0 NmL/min y tiempo entre descargas: 109 s). Asimismo en el apartado 5.2 se mostró que esas condiciones de pirólisis son también las que conducen a un sólido con un mayor grado de ordenamiento. En la Tabla 7.4 se recogen los valores de los parámetros de difracción de rayos X obtenidos para la muestra PE20 tras someterla a diferentes temperaturas de tratamiento. Se puede observar la misma tendencia que en las series estudiadas anteriormente, es decir, un aumento en el ángulo del pico (002), de L_c y L_a , así como una disminución de d_{002} a medida que aumenta la temperatura de tratamiento.

Tabla 7.4. Parámetros cristalinicos obtenidos a partir de los difractogramas de rayos X del sólido carbonoso PE20 tratado a diferentes temperaturas.

Muestra	2-Theta (002)	FWHM (002)	d_{002} (Å)	L_c (Å)	2-Theta (100)	FWHM (100)	L_a (Å)
PE20_1300	25,630	3,698	3,473	21,79	43,02	3,860	45,25
PE20_2000	26,331	0,650	3,382	124,04	42,81	2,750	63,44
PE20_2300	26,516	0,485	3,359	166,41	42,48	0,740	235,89
PE20_2600	26,599	0,426	3,352	187,29	42,506	0,695	250,74

La evolución de los parámetros cristalinicos del sólido carbonoso PE20 en comparación con los correspondientes a sólidos carbonosos obtenidos en otras condiciones de pirólisis puede verse en la Figura 7.7 y Figura 7.8. Dichas figuras muestran que los valores de distancia interplanar menores y de L_c mayores se registran para la muestra PE20 para todas las temperaturas de tratamiento analizadas. Así pues, el sólido carbonoso obtenido por la combinación de las tres variables de pirólisis en su nivel más favorable presenta una estructura con mayor tendencia a grafitizar por tratamiento térmico posterior. Los sólidos carbonosos muestran un valor de distancia interplanar menor siguiendo el orden PE20 < PE17 < PE14 < PE12 (Figura 7.7) que se repite prácticamente para todas las temperaturas de tratamiento, y que coincide con el observado antes de tratar las muestras a alta temperatura (apartado 5.4). Por lo tanto, las condiciones de pirólisis previa marcan la evolución posterior del ordenamiento estructural de los sólidos carbonosos en el tratamiento

térmico a alta temperatura. En el intervalo de variables analizado, el caudal de nitrógeno (ver muestra PE17) es la variable con más influencia en el desarrollo de una estructura ordenada.

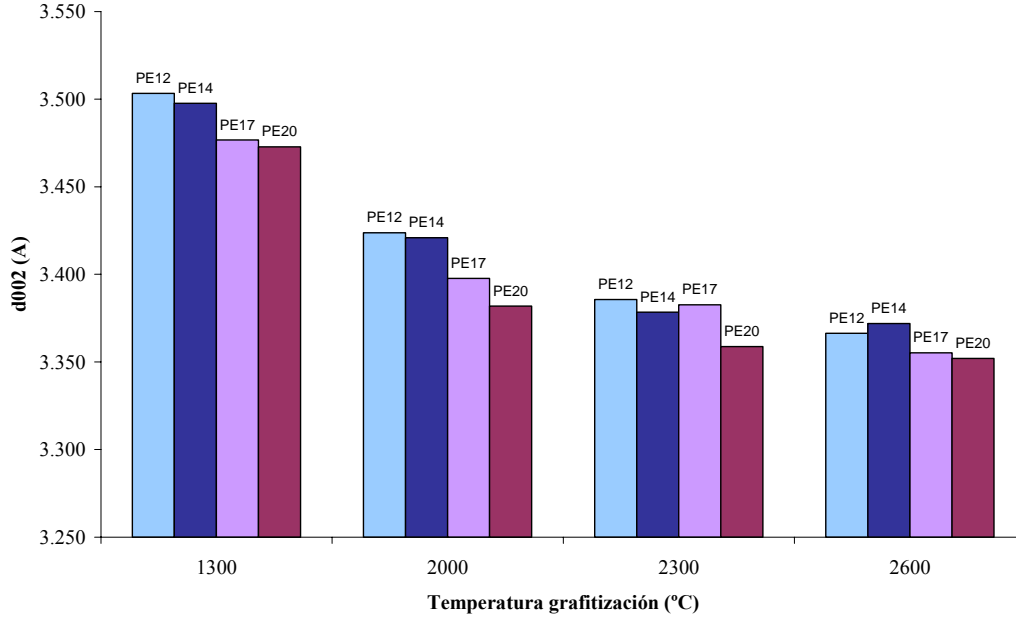


Figura 7.7. Valores de distancia interplanar de los sólidos carbonosos PE12, PE17, PE 14 (puntos estrella de pirólisis) y PE20.

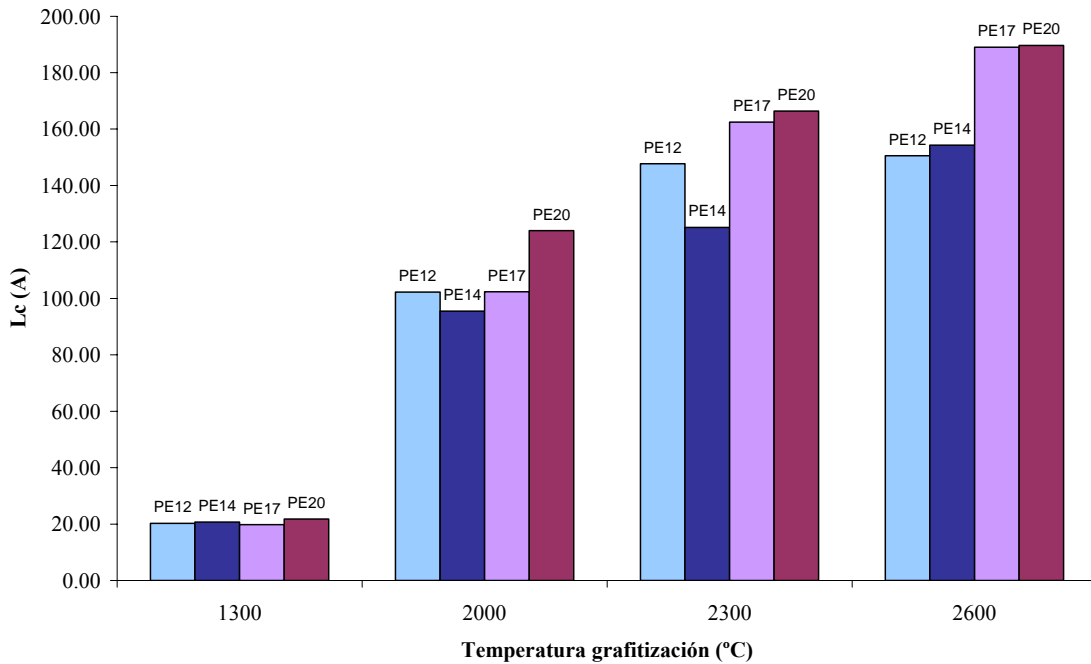


Figura 7.8. Valores de tamaño de cristal, L_c , de los sólidos carbonosos PE12, PE17, PE 14 (puntos estrella de pirólisis) y PE20.

En la Tabla 7.5 se muestran los resultados de difracción de rayos X obtenidos para dos grafitos sintéticos (G20 y G0.1) y un grafito natural (GN3). Se puede observar que los parámetros cristalinos de las muestras G0.1 y GN3 son coherentes con los valores encontrados en la bibliografía para el grafito: distancia interplanar 3,354 Å y 2θ 26,54°. Por su parte, la muestra G20 presenta unos valores ligeramente distintos a los valores bibliográficos. La Figura 7.9 recoge la comparación de los valores de d_{002} y L_c , de los grafitos considerados y de la muestra PE20_2600. La distancia interplanar de ésta última se encuentra muy próxima al valor obtenido para el grafito natural y el grafito sintético G0.1. Sin embargo, se observa que el valor de tamaño de cristal, L_c está por debajo del valor obtenido para los tres grafitos considerados. Los sólidos carbonosos de partida tienen forma de agregados de esferas con diámetros entre 100 y 1200 nm de diámetro. El tamaño y geometría de las partículas de partida dificulta la formación de cristales con un alto grado de desarrollo longitudinal a pesar de las altas temperaturas de tratamiento empleadas y del notable grado de ordenamiento en dos dimensiones.

Tabla 7.5. Parámetros cristalinos obtenidos por difracción de rayos X para los grafitos sintéticos G20 y G0.1 y el grafito natural GN3.

Muestra	2-Theta (002)	FWHM (002)	d_{002} (Å)	L_c (Å)	2-Theta (100)	FWHM (100)	L_a (Å)
G0.1	26,571	0,198	3,352	407,67	42,35	0,24	738,02
G20	26,482	0,250	3,363	322,81	42,35	0,27	654,79
GN3	26,552	0,210	3,354	384,97	42,30	0,22	798,83

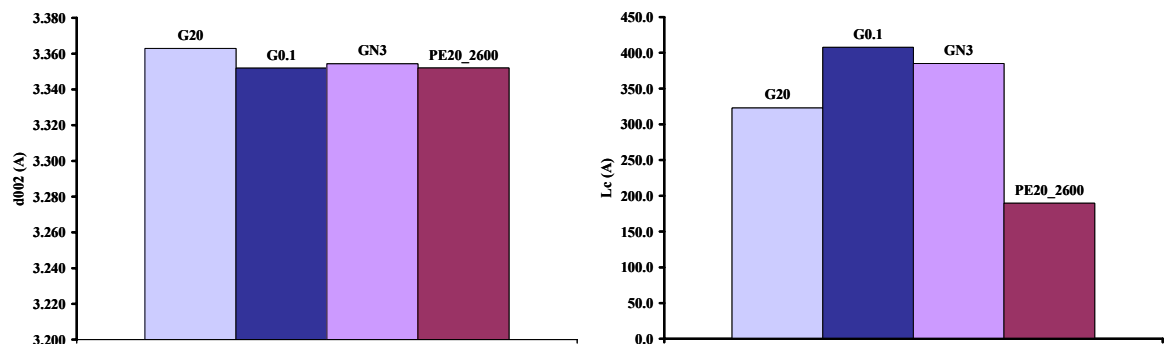


Figura 7.9. Distancia interplanar (d_{002}) y tamaño de cristal (L_c) para los grafitos G0.1, G20 y GN3 y para la muestra de sólido carbonoso PE20_2600.

Uno de los métodos más sencillos y ampliamente utilizado como medida del grado de grafitización de carbones es el parámetro g , que expresa la variación experimentada por la distancia interplanar durante el tratamiento (Spain, 1981), su cálculo se realiza mediante la expresión:

$$g = \frac{d_{\max} - d_{\text{actual}}}{d_{\max} - d_{\min}} \quad [7.1]$$

donde: d_{\max} es el valor para el sólido carbonoso turbostrático (3.44 Å)

d_{\min} es el valor considerado para el grafito (3.354 Å)

d_{actual} es el valor medido para la muestra.

La Tabla 7.6 muestra los valores de dicho parámetro para los sólidos carbonosos estudiados. Se aprecia que a medida que aumenta la temperatura de tratamiento el grado de grafitización es mayor. Por otra parte, las variables de pirólisis utilizadas en la obtención de los sólidos carbonosos influyen en el grado de grafitización para todas las temperaturas de tratamiento estudiadas. Así, los sólidos carbonosos muestran un grado mayor cuanto más alta es la temperatura, el tiempo entre descargas y más bajo el caudal empleados en la pirólisis previa.

Tabla 7.6. Grado de grafitización de los sólidos carbonosos estudiados.

Muestra	g	Muestra	g	Muestra	g	Muestra	g
PE9_1300	---	PE9_2000	0,12	PE9_2300	0,57	PE9_2600	0,72
PE12_1300	---	PE12_2000	0,19	PE12_2300	0,63	PE12_2600	0,86
PE13_1300	---	PE13_2000	0,18	PE13_2300	0,51	PE13_2600	0,71
PE14_1300	---	PE14_2000	0,22	PE14_2300	0,72	PE14_2600	0,79
PE15_1300	---	PE15_2000	0,22	PE15_2300	0,68	PE15_2600	0,65
PE16_1300	---	PE16_2000	0,38	PE16_2300	0,45	PE16_2600	0,95
PE17_1300	---	PE17_2000	0,49	PE17_2300	0,67	PE17_2600	0,99
PE20_1300	---	PE20_2000	0,68	PE20_2300	0,94	PE20_2600	1,00
G0.1	1,00	G20	0,90	GN3	1,00		

Los valores de grado de grafitización obtenidos para los grafitos sintéticos (G0.1 y G20) y el grafito natural (GN3) se encuentran entre 0,90 y 1,00. Los sólidos carbonosos PE16_2600, PE17_2600, PE20_2300 y PE20_2600 presentan valores de

grado de grafitización comprendidos entre los del grafito sintético y el natural, llegando incluso a valores de 0,99 y 1,00 para los carbones PE17_2600 y PE20_2600 respectivamente, lo que sugiere una grafitización prácticamente completa de estas muestras.

La comparación de los resultados del proceso de grafitización de los sólidos carbonosos obtenidos por pirólisis de LDPE con la grafitización de negros de humo resulta de interés, pues ambos sólidos presentan una morfología semejante. Gruber et al. (1994) estudiaron la grafitización de 8 tipos de negro de humo empleando temperaturas hasta 2727 °C. Como resultado del tratamiento observaron variaciones de d_{002} entre 3,62 y 3,39 Å y de L_c entre 14,6 y 133,1 Å. Los sólidos carbonosos tratados en el presente estudio alcanzan un mayor grado de grafitización. En ambos casos el tamaño de partícula inicial parece ser una limitación para el crecimiento de los cristales.

Chen et al. (2007) estudiaron la grafitización para temperaturas entre 1.800 y 2.200 °C de nanotubos de carbono cuyos parámetros de cristalinidad presentaron variaciones entre 3,485 y 3,385 Å para d_{002} y de 28 y 130 Å para L_c . Resultados similares fueron encontrados por Endo et al. (2003) para el caso de nanofibras de carbono. Es de destacar que los sólidos carbonosos obtenidos por pirólisis de LDPE tienen valores de d_{002} menores y L_c mayores que los encontrados para nanotubos y nanofibras de carbono, lo que indica una mayor tendencia a la grafitización.

Por otra parte, las muestras PE12 y PE15 tratadas a 2.600 °C presentan valores de d_{002} y L_c similares a los encontrados por Rodríguez Mirasol et al. (1995), que estudiaron la grafitización de char procedente de la pirólisis de lignina (d_{002} : 3,820-3,361 Å y L_c : 11-233 Å). También existe concordancia con los resultados de González et al. (2007) que analizaron los cambios estructurales de antracitas sometidas a altas temperaturas (d_{002} : 3,383-3,371 Å y L_c de 189-172 Å). Los parámetros cristalinos de rayos X de las muestras PE16, PE17 y PE20 tratadas a 2.600 °C indican que estas muestras alcanzan un desarrollo estructural superior al de otros materiales descritos en bibliografía y tratados a temperaturas similares.

7.2 Estudio mediante oxidación térmica programada

Los sólidos carbonosos obtenidos en la pirólisis de LDPE y sometidos a tratamiento a alta temperatura fueron analizados mediante oxidación térmica programada (TPO). La Figura 7.10 muestra, a modo de ejemplo la curva TPO obtenida para el sólido carbonoso PE9 tratado a 2.600 °C, en la que se puede observar la evolución del CO₂ desprendido durante la reacción de oxidación en atmósfera de oxígeno. Se puede apreciar que la curva TPO de la muestra PE9_2600 presenta un perfil multimodal compuesto por varios picos, que son atribuidos a la presencia de especies carbonosas distintas en la muestra. Las curvas de TPO de los ocho sólidos carbonosos tratados a temperaturas de 1.300, 2.000, 2.300 y 2.600 °C, se recogen en el anexo VI. Los perfiles de TPO registrados para los sólidos carbonosos tratados a alta temperatura presentan una forma semejante a los observados para estos mismos sólidos antes del tratamiento a alta temperatura.

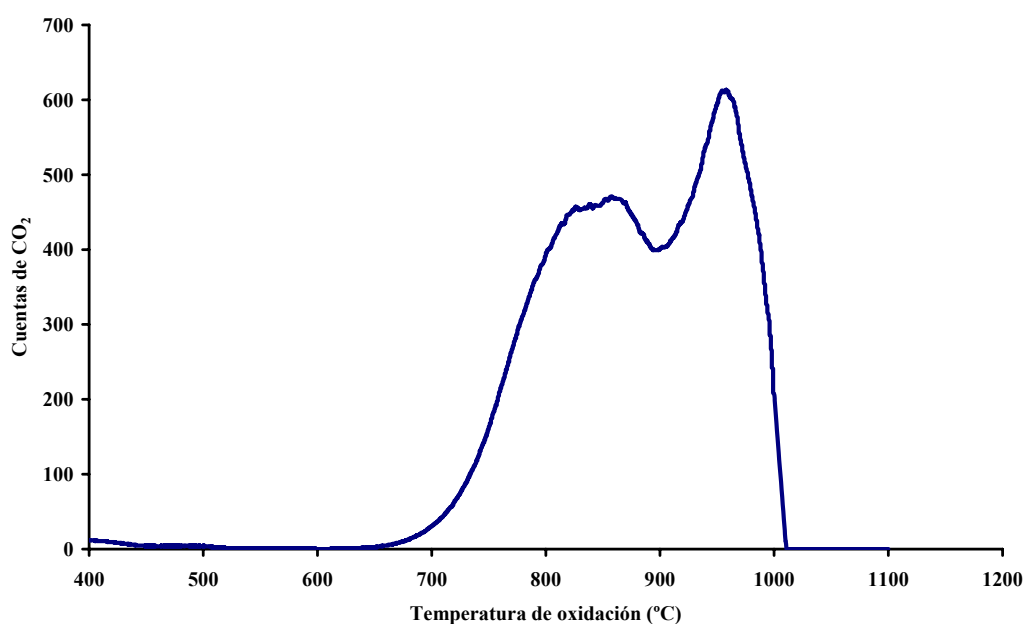


Figura 7.10. Curva de oxidación térmica programada del sólido carbonoso PE9 tratado a 2.600 °C.

Las curvas de TPO de los sólidos carbonosos tratados a alta temperatura se deconvolucionaron en curvas Gaussianas-Lorentzianas individuales, tal y como se describe en el apartado 5.6 para los sólidos carbonosos de pirólisis. Cada una de las curvas gaussianas resultantes de la deconvolución de las curvas TPO corresponde a una especie de carbón con diferente reactividad en el sólido carbonoso. El parámetro T_{max} marca la temperatura que corresponde con el máximo desprendimiento de CO_2 en cada una de las curvas individuales analizadas, de forma que las curvas con valores de T_{max} mayores corresponden a especies de carbón con menor reactividad y que, por tanto, presentan un mayor orden estructural. El porcentaje de área que cada una de las curvas individuales representa respecto a la curva original de TPO corresponde con el porcentaje de cada una de las especies en el sólido carbonoso. La Figura 7.11 muestra las curvas resultantes de la deconvolución de TPO de la muestra PE9_2.600, en la que se pueden observar que el sólido carbonoso PE9 tratado a 2.600 °C está integrado por tres especies carbonosas con valores de T_{max} , de 798, 863 y 960 °C, respectivamente, la cuales representan el 24, 32 y 44 % de la muestra.

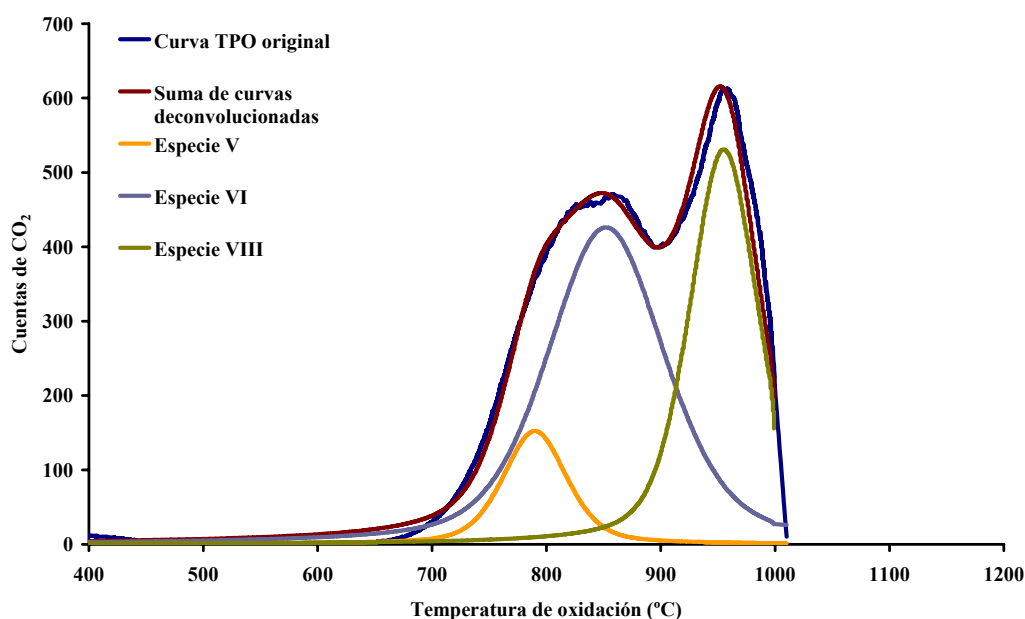


Figura 7.11 Curvas gaussianas resultantes de la deconvolución de la curva de TPO del sólido carbonoso PE9 tratado a 2.600 °C.

Los valores de T_{max} de las especies carbonosas identificadas en los sólidos tratados a alta temperatura se encuentran comprendidos entre 600 y 1.000 °C y se han

clasificado en 9 grupos (I, II, III, IV, V, VI VII, VIII y IX) con diferencias de T_{max} de aproximadamente 50 °C. La Tabla 7.7 muestra los valores de T_{max} de las especies carbonosas de las muestras analizadas. Por su parte, los porcentajes calculados de cada una de las especies en la muestra de sólido carbonoso se encuentran recogidos en la Tabla 7.8.

Se puede apreciar que para las siete series de sólidos carbonosos analizadas un aumento de la temperatura de tratamiento conduce a la formación progresiva de especies menos reactivas, así como a la desaparición de aquellas especies que muestran una reactividad menor. De forma general, se puede observar que las especies más reactivas (I y II) sólo aparecen en los sólidos carbonosos sin tratar y la especie menos reactiva (IX) sólo se encuentran en algunos de los sólidos carbonosos tratados a la temperatura más alta (2.600 °C). La influencia de la temperatura de tratamiento sobre los sólidos carbonoso se puede visualizar en la Figura 7.12, donde se muestran los perfiles de TPO para el sólido carbonoso PE9 tratado a 1.300, 2.000 y 2.600 °C y apreciándose claramente el desplazamiento de las curvas de TPO hacia valores de temperaturas de oxidación mayores al aumentar la temperatura de tratamiento. Así, el sólido carbonoso antes del tratamiento a alta temperatura comienza la oxidación para un valor de temperatura de 450 °C, el tratado a 1.300 °C tiene una temperatura inicial de oxidación cercana a 600 °C y los sólidos tratados a temperaturas superiores (2.000, 2.300 y 2.600 °C) comienzan su oxidación a 700 °C. La temperatura a la que finaliza la oxidación también se desplaza hacia valores más altos, siendo de unos 850 °C para los sólidos carbonosos inicial y tratado a 1.300 °C, de 950 °C para los tratados a 2.000 y 2.300 °C y de más de 1.000 °C para la muestra tratada a 2.600 °C. Por lo tanto, el tratamiento a alta temperatura implica a la conversión de las especies menos ordenadas (más reactivas) en especies más ordenadas (menos reactivas).

Tabla 7.7. T_{max} de los picos resultantes de la deconvolución de las curvas de TPO.

Muestra	$T_{max I}$ (°C)	$T_{max II}$ (°C)	$T_{max III}$ (°C)	$T_{max IV}$ (°C)	$T_{max V}$ (°C)	$T_{max VI}$ (°C)	$T_{max VII}$ (°C)	$T_{max VIII}$ (°C)	$T_{max IX}$ (°C)
PE9	594	654		748					
PE9_1300			699	752	790				
PE9_2000					799	850			
PE9_2300				750	800	848	909		
PE9_2600					798	863		960	
PE12	597	647		725	814	915			
PE12_1300				755	813	844			
PE12_2000					800	833			
PE12_2300					803	848	898	935	
PE12_2600						850	895	947	981
PE13	567	643							
PE13_1300			706	749	800				
PE13_2000				749		850			
PE13_2300						855		953	
PE13_2600					800	850	913		1000
PE14		625	676	765	806				
PE14_1300			711	767	817	843			
PE14_2000				759	812	854	895		
PE14_2300					808	853	913		
PE14_2600				769	819	874		928	
PE15	605	654		708					
PE15_1300				731	795	845			
PE15_2000				757	816	860	907	952	996
PE15_2300				772	822	867	911	958	1002
PE15_2600					791	840	887	923	
PE16	608	655		712					
PE16_1300				734	796	824			
PE16_2000					763	858			
PE16_2300				756		835			
PE16_2600				753	799	838			
PE17				764		831			
PE17_1300			710	756	807	848			
PE17_2000				745	798	855	894		
PE17_2300					809	864	908		
PE17_2600					784	852	905	934	
Media T_{max}	594	647	702	749	802	851	905	944	997

Tabla 7.8. Porcentajes de área de los picos resultantes de la deconvolución de las curvas de TPO.

Muestra	A I (%)	A II (%)	A III (%)	A IV (%)	A V (%)	A VI (%)	A VII (%)	A VIII (%)	A IX (%)
PE9	6	51		43					
PE9_1300			22	33	45				
PE9_2000					14	86			
PE9_2300				3	6	47	44		
PE9_2600					24	32		44	
PE12	4	19		16	40	21			
PE12_1300				16	64	20			
PE12_2000					79	21			
PE12_2300					33	23	23	21	
PE12_2600						29	13	26	32
PE13	8	92							
PE13_1300			6	42	52				
PE13_2000				9		91			
PE13_2300						80		20	
PE13_2600					7	14	72		7
PE14		7	22	21	50				
PE14_1300			6	26	52	16			
PE14_2000				11	30	17	42		
PE14_2300					7	19	74		
PE14_2600				13	15	24	48		
PE15	9	53		39					
PE15_1300				6	26	68			
PE15_2000				4	12	16	24	23	21
PE15_2300				3	5	9	16	44	23
PE15_2600					5	14	36	45	
PE16	12	40		48					
PE16_1300				27	62	11			
PE16_2000					9	91			
PE16_2300				4		96			
PE16_2600				21	10	69			
PE17				60		40			
PE17_1300			4	9	37	50			
PE17_2000				5	17	47	31		
PE17_2300					5	25	70		
PE17_2600					3	18	49	30	

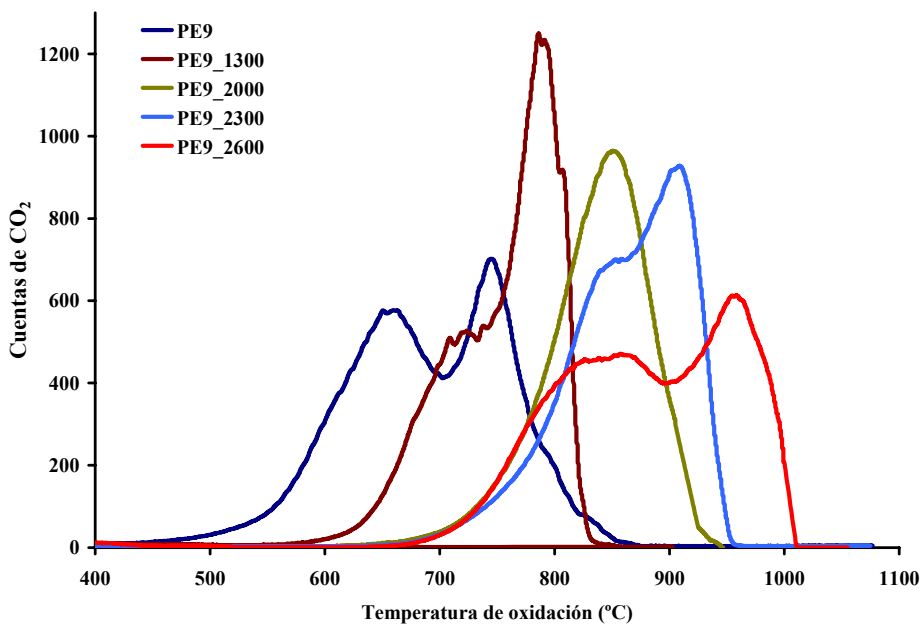


Figura 7.12 Perfiles de TPO del sólido carbonoso PE9 inicial y tratado a diferentes temperaturas de.

El tratamiento térmico produce, en primer lugar la eliminación de hidrógeno y enlaces C-C no aromáticos presentes en los sólidos carbonosos de partida, dando lugar a capas gráficas con alto desorden unas respecto a otras. A medida que la temperatura de tratamiento aumenta, hacia 1.400 °C aproximadamente se produce un crecimiento lateral de las capas gráficas del sólido carbonoso, así como un ordenamiento de las mismas, con tendencia a posicionarse de forma paralela. Cuando se alcanzan temperaturas en torno a 2.000 °C la interacción entre las capas de grafeno conlleva la formación de estructuras en zig-zag, constituyendo apilamientos de unidades estructurales, aunque irregulares en forma y diámetro. El aumento de temperatura a valores cercanos a 2.300 °C produce una transición progresiva de la disposición en zig-zag de las unidades estructurales para dar lugar a capas planas, como resultado de la eliminación continua de defectos presentes en el sólido carbonoso como heteroátomos, enlaces sp^3 , giros y dislocaciones. Finalmente, a temperaturas superiores a 2.300 °C los planos se reajustan para ordenarse según la estructura del grafito (ABAB), mediante el ordenamiento de las capas gráficas unas respecto de otras con la misma orientación.

La influencia de las variables de pirólisis sobre la posterior evolución de la estructura con el tratamiento térmico se pueden observar en la Figura 7.13, donde se han representado las curvas de TPO de los sólidos carbonosos obtenidos a diferentes temperaturas de pirólisis, tiempos entre descargas de la alimentación de LDPE y caudales de nitrógeno, antes y después del tratamiento a 2.600 °C.

El aumento de la temperatura de pirólisis conlleva la formación de sólidos carbonosos con temperaturas de oxidación mayores (Figura 7.13.A). Esta tendencia también se mantiene tras el tratamiento a 2.600 °C (Figura 7.13.D) aunque en este caso las diferencias son menos acusadas. La situación es análoga en cuanto a la influencia del caudal de nitrógeno empleado en la etapa de pirólisis. Como ya se ha discutido, menor caudal de nitrógeno significa un aumento del tiempo de residencia de los gases en el reactor más alto, que se traduce en mayores rendimientos en sólidos y una estructura más ordenada del mismo, que favorece una grafitización más pronunciada en el tratamiento térmico a alta temperatura, pero las diferencias aparecen más atenuadas.

En la Figura 7.13.C se puede apreciar que mayores tiempos entre descargas de la alimentación de LDPE conducen a la formación de sólidos carbonosos menos reactivos. El tratamiento térmico a alta temperatura de los sólidos carbonosos obtenidos a diferentes tiempos entre descargas disminuye las diferencias entre estos sólidos carbonosos observándose una reactividad muy similar (Figura 7.13.F).

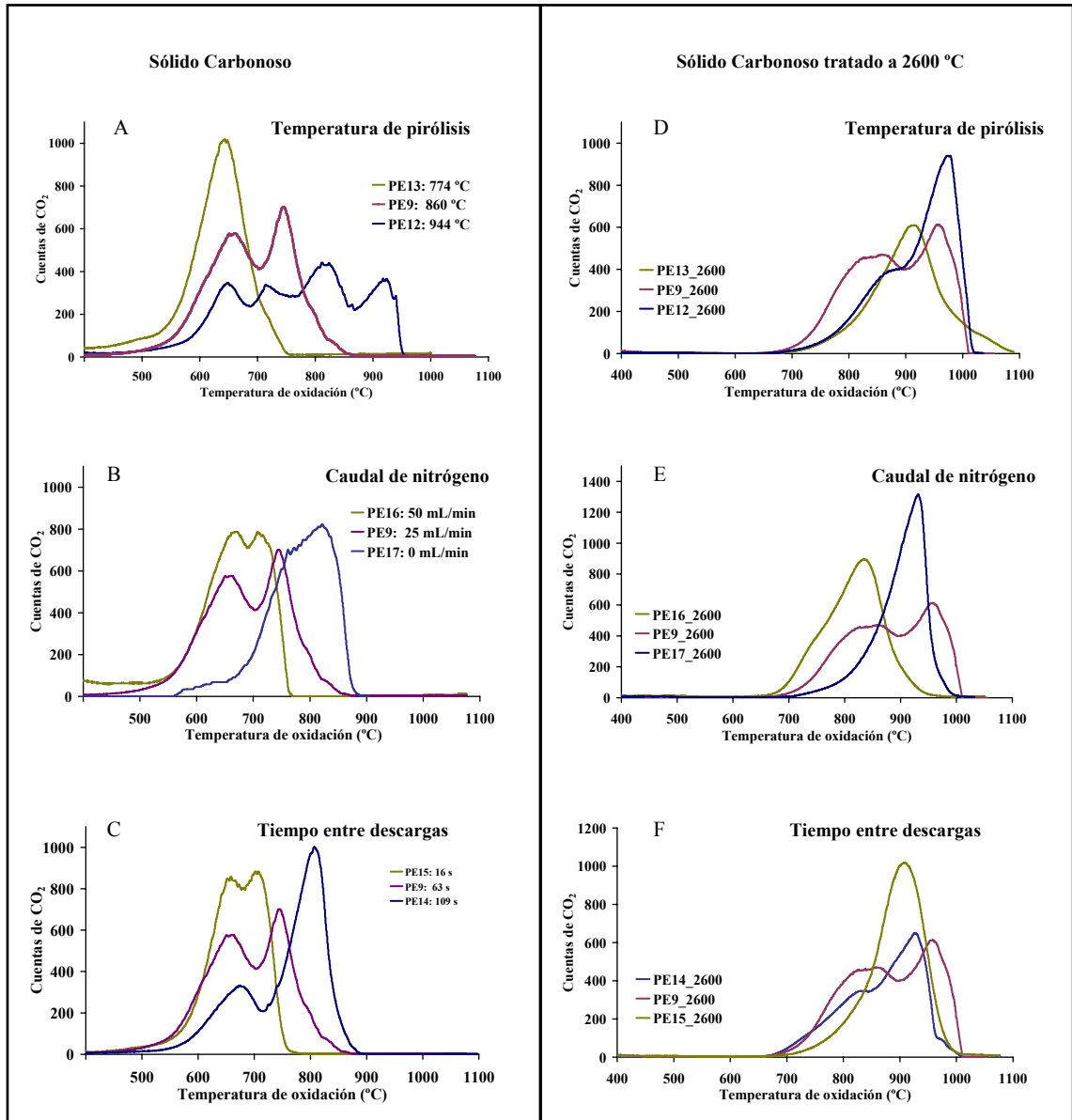


Figura 7.13 Perfiles de TPO de los sólidos carbonosos antes y después de su tratamiento a 2.600 °C.

Como se indicó en el apartado 5.4, la información proporcionada por las curvas de TPO puede agruparse en el parámetro definido como temperatura máxima de oxidación ponderada (T_{maxp}). La Tabla 7.9 recoge los valores de obtenidos para las siete series de sólidos carbonosos analizados que, como se puede observar se encuentran comprendidas en un intervalo entre 677 y 941 °C.

Tabla 7.9 Valores de temperatura máxima de oxidación ponderada de los sólidos carbonosos PE9, PE12-PE17 antes y después del tratamiento térmico a diferentes temperaturas.

Muestra	T_{maxp} (°C)
PE9	691
PE9_1300	758
PE9_2000	843
PE9_2300	869
PE9_2600	901
PE12	781
PE12_1300	810
PE12_2000	807
PE12_2300	863
PE12_2600	923
PE13	637
PE13_1300	773
PE13_2000	841
PE13_2300	875
PE13_2600	902
PE14	756
PE14_1300	801
PE14_2000	848
PE14_2300	894
PE14_2600	877
PE15	671
PE15_1300	825
PE15_2000	912
PE15_2300	941
PE15_2600	892
PE16	677
PE16_1300	783
PE16_2000	850
PE16_2300	832
PE16_2600	816
PE17	791
PE17_1300	819
PE17_2000	852
PE17_2300	892
PE17_2600	901

La T_{maxp} aumenta a medida que lo hace la temperatura de tratamiento, para la mayoría de los sólidos carbonosos analizados y así, en el caso de la muestra PE9 se observan valores de T_{maxp} de 691, 758, 843, 869 y 901 °C, para el sólido carbonoso

sin tratar y los tratados a 1.300, 2.000, 2.300 y 2.600 °C, respectivamente. Los sólidos carbonosos de partida que presentan unos valores más bajos de T_{maxp} son PE13, PE15 y PE16, que corresponden a las muestras obtenidas con unas condiciones de pirólisis de menor temperatura (776 °C), mayor caudal de nitrógeno (50 NmL/min) y el menor tiempo entre descargas (16 s). Dichas muestras presentan un incremento de T_{maxp} mayor que el resto de los sólidos carbonosos analizados, cuando se tratan a 1.300 °C.

La Figura 7.14 muestra los perfiles de TPO de un grafito sintético (G20) y dos grafitos naturales (GN1 y GN3), junto con los sólidos carbonosos tratados a alta temperatura PE17_2600 y PE12_2600. Se puede observar que los perfiles de TPO de éstos sólidos muestran temperaturas de oxidación mayores que el grafito sintético. También se puede apreciar que la reactividad de ambos sólidos carbonosos es intermedia entre los dos grafitos naturales analizados, lo que es indicativo del alto orden estructural alcanzado con el tratamiento térmico.

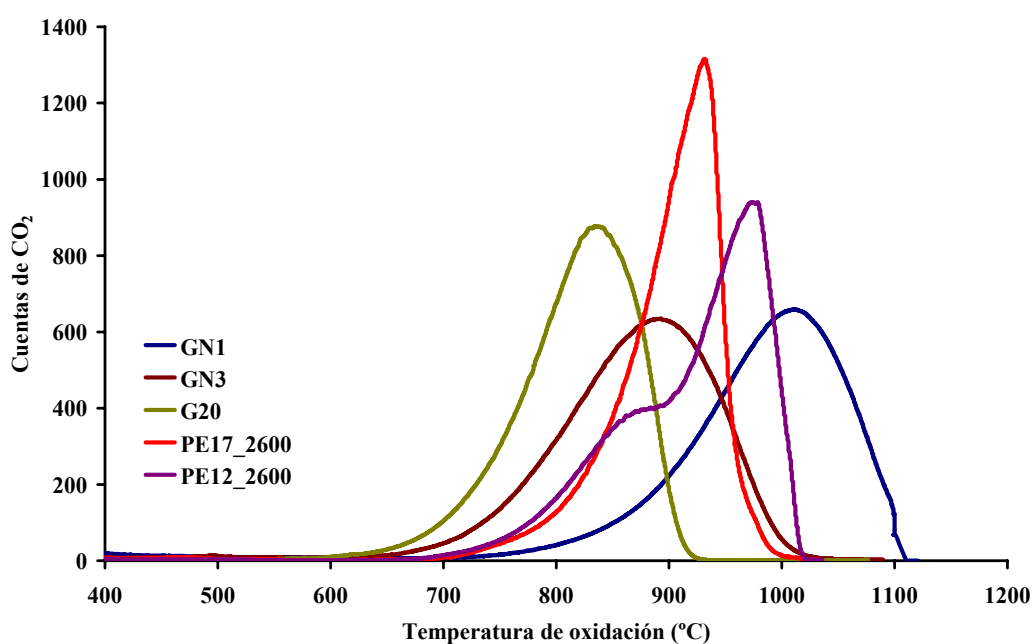


Figura 7.14. Perfiles de TPO de los sólidos carbonosos PE17_2600, PE12_2600, grafito sintético (G20) y grafitos naturales (GN1 y GN3).

7.3 Análisis por espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman se aplicó a la caracterización de los sólidos carbonosos tratados a alta temperatura con objeto de profundizar en el conocimiento del desarrollo de la estructura con el tratamiento térmico. Los espectros Raman de primer ($700\text{-}1.900\text{ cm}^{-1}$) y segundo orden ($2.200\text{-}3.200\text{ cm}^{-1}$) de los sólidos carbonosos estudiados se recogen en el Anexo IV. La evolución de los espectros Raman con la temperatura de grafitización presenta una tendencia general similar para las ocho series de carbones estudiadas.

En la Figura 7.15 se muestran, a modo de ejemplo, los espectros Raman de primer y segundo orden obtenidos para la muestra PE17 tras someterla a tratamiento a distintas temperaturas. En el espectro Raman de primer orden se pueden distinguir la banda a 1.582 cm^{-1} (simetría E_{2g}) que se corresponde con del grafito perfecto, y una segunda banda en la región de 1.350 cm^{-1} que aparece debido a la presencia de imperfecciones cristalinas en el carbón (Marchand, 1986). Las dos bandas suelen identificarse como banda ν_G y banda ν_D , respectivamente. Se puede observar que a medida que aumenta la temperatura de tratamiento, la banda D disminuye su intensidad respecto a la G , llegando prácticamente a desaparecer a las temperaturas más altas; simultáneamente se produce un aumento de la intensidad y una disminución en la anchura de la banda G con el aumento de temperatura. La evolución de los espectros de Raman de primer orden con la temperatura de tratamiento indica un progresivo ordenamiento de la estructura del sólido carbonoso en dos dimensiones, debido a la eliminación de gran parte de los defectos presentes en los sólidos carbonosos de partida, la reorganización del carbono amorfo en capas gráficas paralelas, la formación de nuevos microcristales a partir de capas independientes y el crecimiento de los ya existentes (Dresselhaus, 1999; Gruber et al., 1994).

La evolución del espectro Raman de segundo orden con la temperatura de tratamiento muestra un desarrollo paulatino de la banda en torno a 2.700 cm^{-1} . Esta banda es mucho más sensible a las imperfecciones cristalinas que la banda D del espectro de primer orden, de forma que cuanto más estrecha es la banda menor

número de imperfecciones presenta el sólido carbonoso (Dresselhaus, 1999), si bien la anchura de esta banda llega a un punto mínimo a partir del cual aumenta ligeramente, siendo indicativo de un desarrollo estructural en tres dimensiones (Marchand, 1986). Así la anchura de la banda de 2.700 cm^{-1} disminuye al aumentar la temperatura de tratamiento hasta 2.300 °C , aumentando ligeramente para los sólidos carbonosos tratados a 2.600 °C . Este ligero incremento es indicativo del desarrollo cristalino en tres dimensiones.

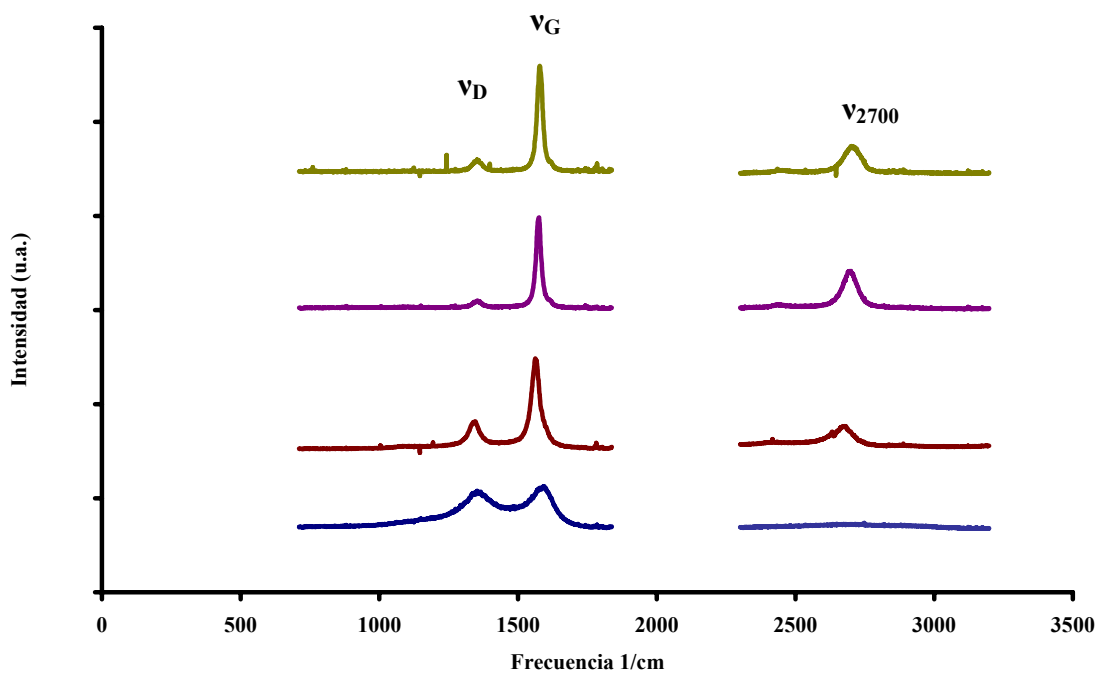


Figura 7.15. Espectros Raman de primer y segundo orden obtenidos para la muestra PE17 sometida a diferentes temperaturas de tratamiento: — 1.300 °C; — 2.000 °C;

— 2.300 °C; — 2.600 °C.

En la Tabla 7.10 se recogen los parámetros más relevantes obtenidos de los espectros Raman de los sólidos carbonosos estudiados: la frecuencia de la banda G (ν_G), su anchura a mitad de altura ($FWHM-G$), la intensidad de la banda D (ν_D) y su anchura a mitad de altura ($FWHM-D$), la relación entre las intensidades de las bandas D y G (I_D/I_G), la frecuencia exacta de la banda de 2.700 cm^{-1} (ν_{2700}) y su anchura a mitad de altura de la banda 2.700 cm^{-1} ($FWHM-2700$).

Tabla 7.10. Parámetros de espectroscopia Raman de las siete series de sólidos carbonosos tratados a diferentes temperaturas.

Muestra	ν_D (cm ⁻¹)	<i>FWHM-D</i> (cm ⁻¹)	ν_G (cm ⁻¹)	<i>FWHM-G</i> (cm ⁻¹)	I_D/I_G	ν_{2700} (cm ⁻¹)	<i>FWHM-2700</i> (cm ⁻¹)
PE9_1300	1342	134,9	1576	95,7	0,9368	2663	364,0
PE9_2000	1352	35,6	1579	29,7	0,3293	2692	72,2
PE9_2300	1336	54,8	1561	33,1	0,2100	2690	51,0
PE9_2600	1350	23,8	1576	23,8	0,2498	2708	74,1
PE12_1300	1346	130,6	1580	84,6	0,8192	2690	320,0
PE12_2000	1356	37,1	1581	31,5	0,3779	2695	71,0
PE12_2300	1345	41,7	1569	23,8	0,1461	2686	61,0
PE12_2600	1344	45,4	1561	23,7	0,1451	2705	72,0
PE13_1300	1342	133,5	1570	99,9	0,9406	2670	350,9
PE13_2000	1350	42,2	1575	34,5	0,4335	2691	74,4
PE13_2300	1345	44,6	1573	24,7	0,3700	2695	56,8
PE13_2600	1360	40,2	1582	21,2	0,1610	2710	72,9
PE14_1300	1358	152,1	1595	84,8	0,8914	2696	394,0
PE14_2000	1350	40,2	1575	30,5	0,3410	2693	64,1
PE14_2300	1342	44,4	1565	24,7	0,2250	2683	65,7
PE14_2600	1358	31,2	1581	21,9	0,1116	2709	67,9
PE15_1300	1344	142,9	1570	99,5	0,8539	2690	431,0
PE15_2000	1353	42,5	1579	33,0	0,5449	2695	77,5
PE15_2300	1355	38,2	1576	23,7	0,2253	2695	66,8
PE15_2600	1355	44,0	1576	23,0	0,2678	2697	69,4
PE16_1300	1344	120,9	1573	89,0	0,9366	2664	289,0
PE16_2000	1357	37,6	1583	41,1	0,4945	2703	70,7
PE16_2300	1353	44,1	1576	24,3	0,122	2694	58,6
PE16_2600	1354	43,8	1576	22,3	0,0848	2700	62,1
PE17_1300	1356	138,4	1585	82,4	0,8755	2749	376,0
PE17_2000	1342	48,2	1563	41,8	0,3203	2675	79,1
PE17_2300	1353	36,5	1574	21,3	0,0387	2695	63,0
PE17_2600	1351	35,7	1578	24,5	0,1135	2704	73,7

La relación de intensidades de las bandas *D* y *G* disminuye significativamente a medida que aumenta la temperatura de tratamiento para las ocho series estudiadas, indicando una menor contribución del desorden estructural en los sólidos carbonosos

tratados a las temperaturas más altas. La disminución es muy importante hasta 2.300 °C, pero de 2.300 a 2.600 °C es muy poco significativa para la mayoría de los sólidos carbonosos obtenidos.

La anchura a mitad de altura de la banda *G* (*FWHM-G*) puede ser utilizada como parámetro de cristalinidad de un sólido carbonoso (Yoshida et al., 2006). En la Figura 7.16 se han representado los valores obtenidos en función de la temperatura de tratamiento, así como los valores publicados por otros autores para sólidos carbonosos tratados a alta temperatura procedentes de lignina (Rodríguez-Mirasol et al., 1995), composites C/C (Lespade, 1984) y ocho tipos de negro de humo (Gruber et al., 1994). Se puede observar que los valores de *FWHM-G* disminuyen con la temperatura de tratamiento, indicando una evolución progresiva hacia una estructura más gráfica. Los valores obtenidos para los sólidos carbonosos de este trabajo, son inferiores a los arriba indicados, lo que sugiere que los sólidos carbonosos obtenidos de LDPE presentan un grado de ordenamiento estructural mayor. Las diferencias son particularment notables con respecto a los negros de humo.

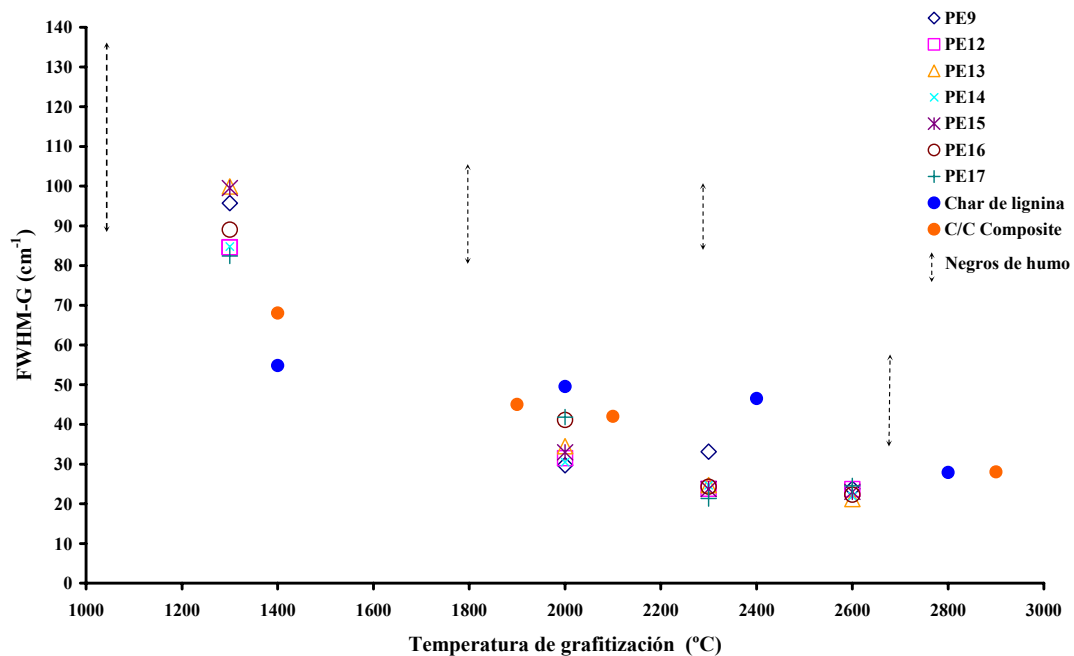


Figura 7.16. *FWHM-G* frente a temperatura de tratamiento. Comparación de los valores obtenidos con resultados de la bibliografía para char de lignina (Rodríguez-Mirasol et al., 1995), composites de C/C (Lespade et al., 1984) y negros de humo (Gruber et al. 1994).

En la Tabla 7.11 se recogen los parámetros más relevantes de los espectros Raman de los grafitos sintéticos (G0.1 y G20) y un grafito natural (GN3). La relación de intensidades de las bandas *D* y *G* de los grafitos presentan valores entre 0 y 0,143. Los sólidos carbonosos obtenidos por pirólisis de LDPE tratados a las temperaturas más altas presentan valores de I_D/I_G muy cercanos a los obtenidos para los grafitos. En particular, los sólidos carbonosos PE16 y PE17 tratados a temperaturas de tratamiento de 2.300 y 2.600 °C, así como el sólido carbonoso PE14 a 2.600 °C presentan valores de I_D/I_G entre 0,04 y 0,12, comprendidos entre los de los grafitos analizados.

Tabla 7.11. Parámetros de espectroscopia Raman de los grafitos sintéticos y naturales estudiados.

Muestra	ν_D (cm ⁻¹)	<i>FWHM-D</i> (cm ⁻¹)	ν_G (cm ⁻¹)	<i>FWHM-G</i> (cm ⁻¹)	I_D/I_G	ν_{2700} (cm ⁻¹)	<i>FWHM-2700</i> (cm ⁻¹)
G0.1	1352	39,5	1576	18,5	0,1258	2698	83,1
G20	1340	51,7	1565	23,4	0,1429	2709	62,4
GN3	---	---	1571	17,4	0,0000	2709	94,5

Como se ha indicado, el proceso de grafitización de un sólido carbonoso puede seguirse también a través de la evolución de la anchura a mitad de altura de las bandas *D* y 2.700 cm⁻¹, teniendo en cuenta que la anchura de la banda 2.700 cm⁻¹ decrece hasta un mínimo durante el ordenamiento cristalino en dos dimensiones y que aumenta ligeramente después, como consecuencia del desarrollo en tres dimensiones (Marchand, 1986). La Figura 7.17 muestra la posición de los sólidos carbonosos obtenidos por pirólisis de LDPE y sometidos a tratamiento a alta temperatura en el “camino de grafitización”. Estos sólidos presentan una evolución de *FWHM-2700* respecto a *FWHM-G* con un gran salto entre 1.300 °C y 2.000 °C, lo cual indica un importante desarrollo de la estructura cristalina en dos dimensiones en este intervalo de temperatura. Se puede observar que los sólidos carbonosos tratados a la temperatura más alta (2.600 °C) se encuentran situados entre los grafitos natural y sintético G0.1, y el grafito sintético G20.

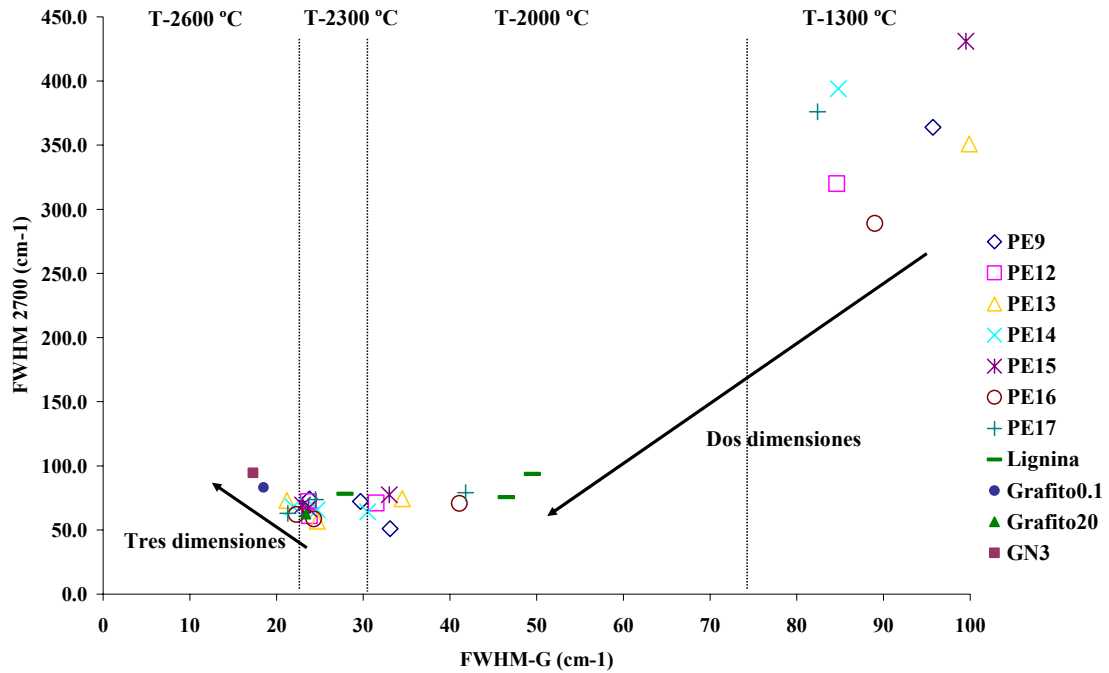


Figura 7.17. Posición relativa de los carbones de LDPE tratados a alta temperatura y otros sólidos carbonosos en el camino de grafítización descrito por Marchand (1986).

La Tabla 7.12 recoge los valores de tamaño de cristal a lo largo del plano basal, L_a , calculado a partir de los resultados de espectroscopia Raman, siguiendo la ecuación propuesta por Tuinstra y Koenig (1970). Estos valores difieren de los calculados a partir de los difractogramas de rayos X, encontrándose las diferencias mayores en el caso de las muestras más ordenadas. La diferencia entre los valores de L_a calculados por ambos métodos puede ser debida a la dificultad de contabilizar la intensidad de la banda D en las muestras más gráficas, en las que esta banda resultante muy débil. Estas diferencias son mayores en el caso de los carbones mas grafítizados. Gruber et al. (1994) también observan una diferencia mayor entre los valores de L_a calculados por las dos técnicas en los sólidos carbonosos con mayor orden estructural.

Tabla 7.12. Valores de tamaño de cristal a lo largo del plano basal (L_a) obtenidos de los espectros Raman de los sólidos carbonosos tratados a diferentes temperaturas.

Muestra	L_a (Å)	Muestra	L_a (Å)	Muestra	L_a (Å)	Muestra	L_a (Å)
PE9_1300	46,43	PE9_2000	132,10	PE9_2300	207,14	PE9_2600	174,14
PE12_1300	53,10	PE12_2000	115,11	PE12_2300	297,74	PE12_2600	299,79
PE13_1300	46,25	PE13_2000	100,35	PE13_2300	117,57	PE13_2600	270,19
PE14_1300	48,80	PE14_2000	127,57	PE14_2300	193,33	PE14_2600	389,78
PE15_1300	50,94	PE15_2000	79,83	PE15_2300	193,08	PE15_2600	162,43
PE16_1300	46,44	PE16_2000	87,97	PE16_2300	356,56	PE16_2600	512,97
PE17_1300	49,69	PE17_2000	135,81	PE17_2300	230,4	PE17_2600	383,26
G0.1	345,79	G20	304,41	GN3	519,09		

La Figura 7.18 muestra la representación de la anchura a mitad de altura del pico G frente a la distancia interplanar obtenida por difracción de rayos X (apartado 7.1) de los sólidos carbonosos tratados a alta temperatura. Se puede apreciar que, en general, la $FWHM-G$ aumenta con d_{002} , distinguiéndose dos regiones, la primera región para valores de d_{002} comprendidos entre 3,47 y 3,56 Å, en la que los valores de $FWHM$ varían entre 60 y 100 cm^{-1} y que corresponde a sólidos carbonosos con un alto desorden en su estructura y la segunda, comprendida entre 3,35 y 3,44 Å, con valores de $FWHM$ entre 20 y 40 cm^{-1} , que se corresponde con carbones de estructura más ordenada. La transición de una región a otra se corresponde con el intervalo de temperatura de de 1.300 a 2.000 °C, en el que tiene lugar un importante desarrollo de la estructura cristalina en dos dimensiones. Yoshida et al. (2006) estudiaron la dependencia entre $FWHM-G$ y d_{002} en carbones tratados entre 2.000 y 2.200 °C, encontrando una tendencia similar.

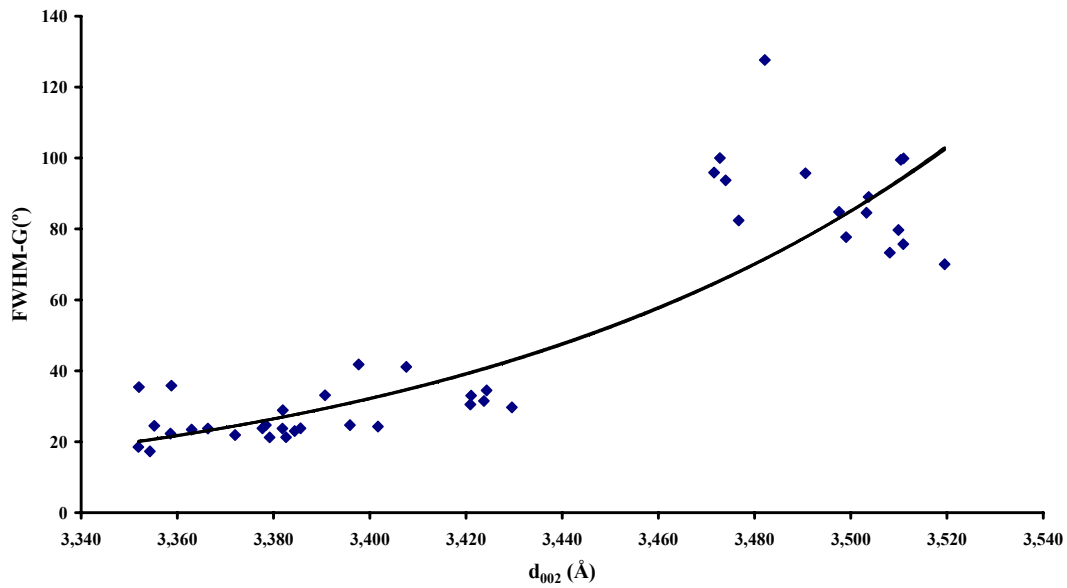


Figura 7.18. Anchura a mitad de altura de la banda G del espectro Raman (FWHM-G) frente a la distancia interplanar (d_{002}) de los sólidos carbonosos tratados a alta temperatura.

7.4 Estudio de HRTEM

La microscopia de transmisión de alta resolución (HRTEM) permite obtener información sobre la morfología y estructura de un sólido. La Figura 7.19 muestra la evolución de la muestra PE12 cuando es sometida a 1.300, 2.000 y 2.600 °C. El sólido carbonoso inicial se caracteriza por estar formado por agregados de partículas esféricas que presentan una superficie lisa. Se puede observar como las superficies esféricas iniciales se transforman en poliédricas a medida que aumenta la temperatura de tratamiento.

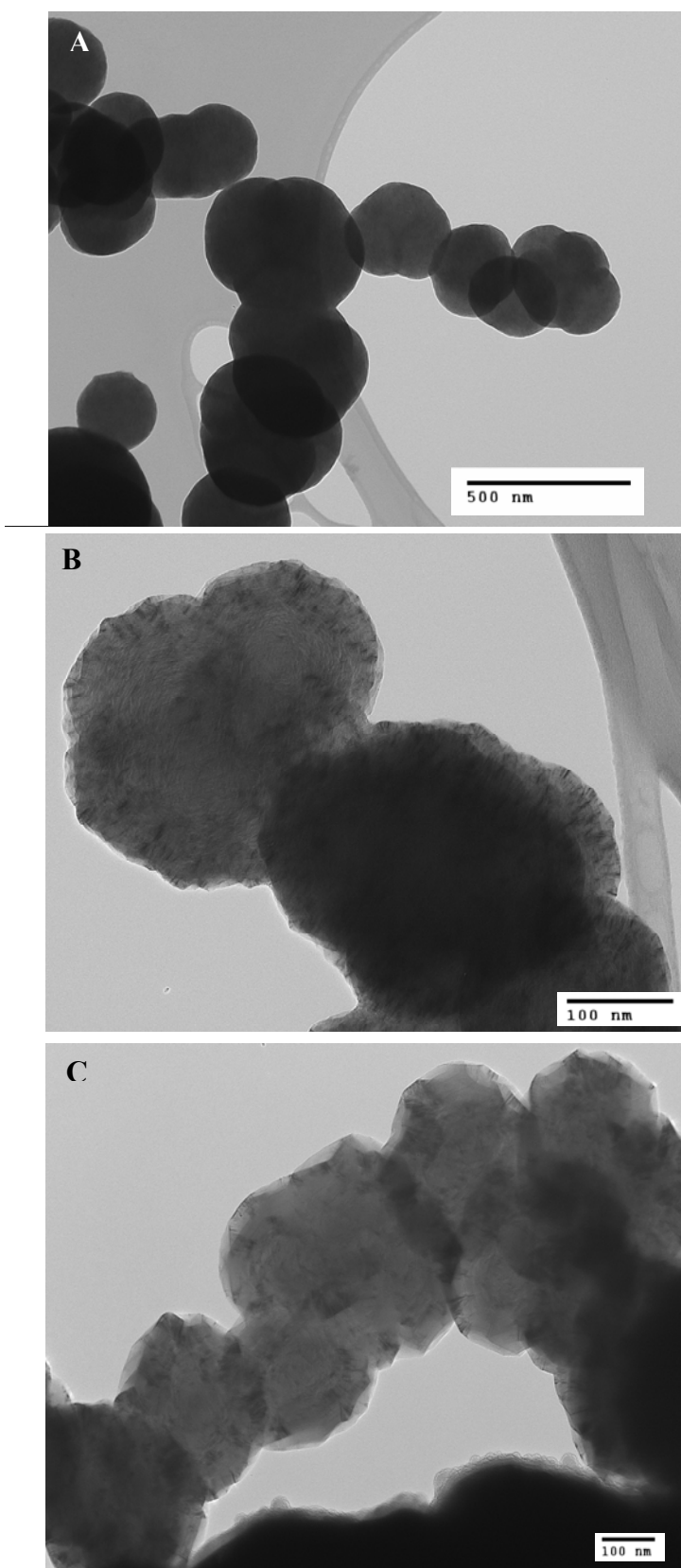


Figura 7.19. Imágenes HRTEM del sólido carbonoso PE12 tratado a diferentes temperaturas (A) 1.300 °C, (B) 2.000 °C) y (C) 2.600 °C.

El tratamiento térmico a alta temperatura proporciona la energía necesaria para alinear las capas gráficas presentes en el sólido carbonoso de partida y permitir que éstas se reorganicen hacia posiciones energéticamente más favorables (Vander Wal et al. 2007), proceso que sólo puede producirse mediante la distorsión de la forma inicialmente esférica de las partículas. Sin embargo, la tensión superficial se opone a estos cambios. El equilibrio entre ambas fuerzas depende de la temperatura de tratamiento, obteniéndose partículas con forma más poliédrica para altas temperaturas de tratamiento (Gruber, 1994). Las aristas de las partículas poliédricas formadas pueden interpretarse como los límites entre cristales de grafito formados dentro de ellas.

La Figura 7.20 muestra la evolución de las imágenes de difracción de electrones (SAED: Selected Area Electron Diffraction) con la temperatura de tratamiento para el sólido carbonoso PE12. El estrechamiento de las bandas de difracción indica la formación de dominios cristalinos cada vez mayores y más ordenados.

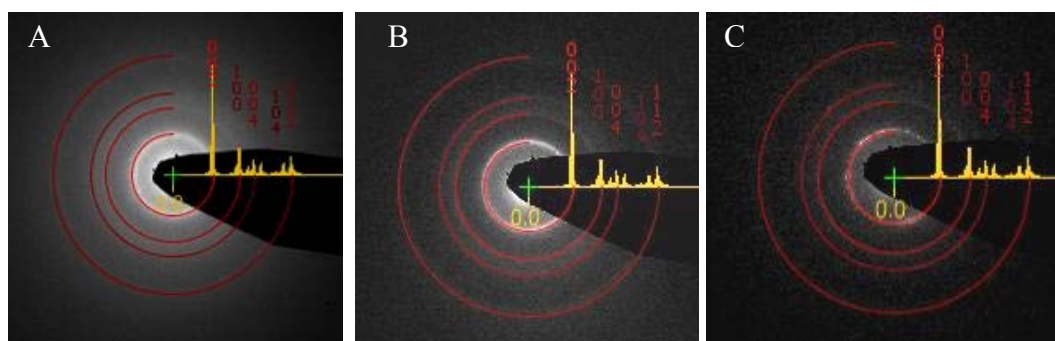


Figura 7.20. Imágenes de difracción de electrones del sólido carbonoso PE12 tratado a diferentes temperaturas: (A) 1.300 °C, (B) 2.000 °C y (C) 2.600 °C.

La Figura 7.21 muestra el detalle de una de las aristas poliédricas de la muestra PE12 tratada a 2.600 °C donde se puede observar que la estructura del sólido carbonoso presenta planos gráfiticos paralelos cuyas terminaciones están formadas por dobleces en las esquinas poliédricas.

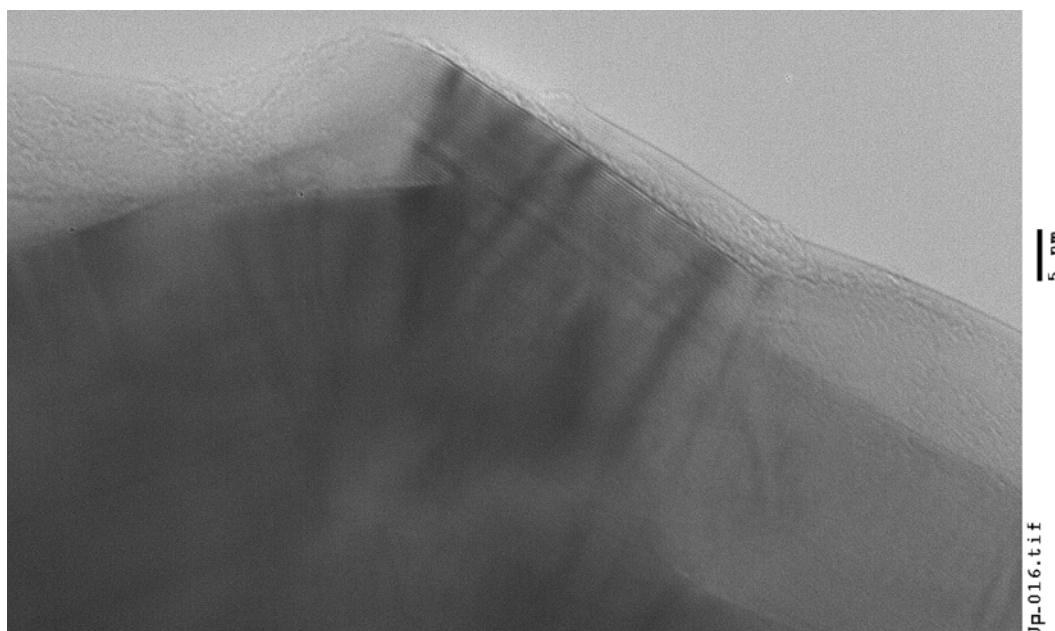


Figura 7.21. Imagen de HRTEM del sólido carbonoso PE12 tratada a 2.600 °C. Detalle de una esquina de la superficie poliédrica.

Para una mejor observación de la estructura del sólido carbonoso PE12 tratado a la mayor temperatura más alta (2.600 °C) se procedió a realizar un corte transversal de las partículas carbonosas. En la Figura 7.22 se pueden observar los pasos llevados a cabo para realizar el corte transversal con un haz de iones. En la Figura 7.22.A se muestra el sólido carbonoso elegido para este fin el cual es unido al soporte por los extremos en los puntos indicados por las flechas rojas (Figura 7.22.B). A continuación se selecciona el plano de corte deseado, que en la Figura 7.22.C se muestra con trazo rojo discontinuo. El resultado del proceso puede observarse en la Figura 7.22.D.

La Figura 7.23 muestra la imagen de la sección transversal del sólido carbonoso PE12_2600 seleccionada, donde puede verse la imagen de HRTEM de la sección enmarcada (Figura 7.23B), que se muestra ampliada en la Figura 7.24 y Figura 7.25.

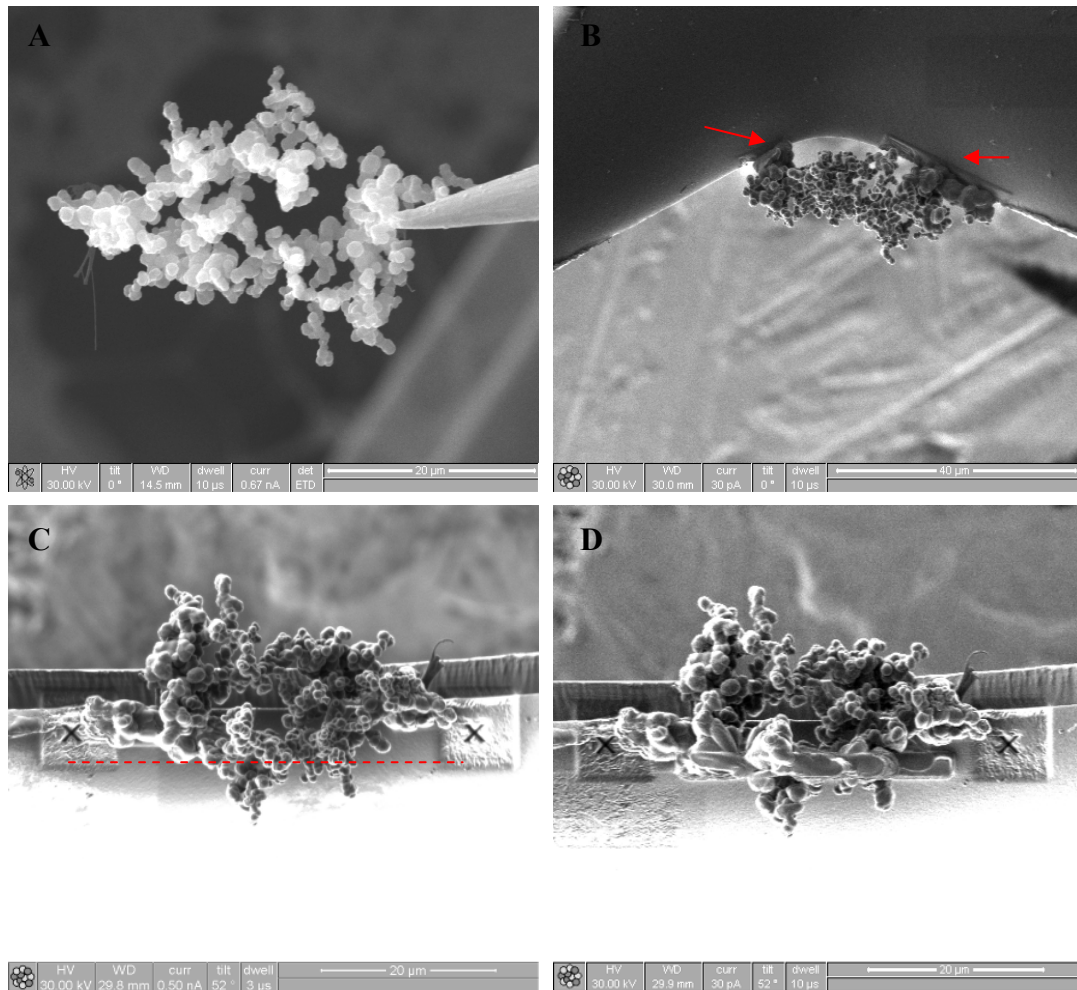


Figura 7.22. Imágenes del proceso de corte transversal del sólido carbonoso PE12_2600 mediante el láser de iones.

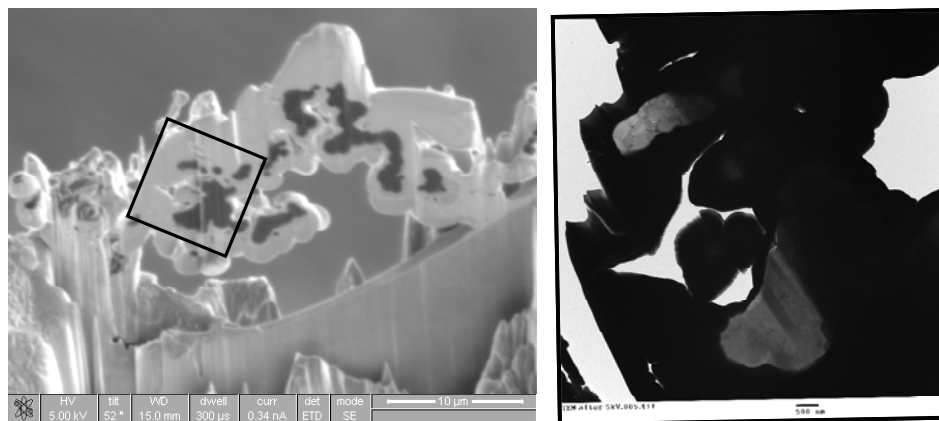


Figura 7.23 Imágenes de la sección transversal seleccionada para observación mediante HRTEM.

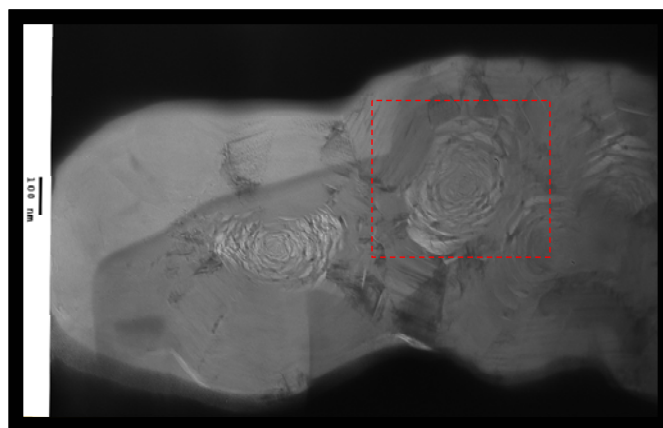


Figura 7.24. Imagen HRTEM de la sección transversal del sólido carbonoso PE12_2600.

Se puede apreciar que las partículas del carbón tratado a alta temperatura presentan una subestructura en forma de capas de grafeno concéntricas, perpendiculares al radio de la esfera, cuya longitud disminuye a medida que las capas se encuentran más cercanas al centro de la partícula. El desarrollo de esta estructura, formada por pequeños cristales de grafito, justifica el reducido tamaño de cristal L_a obtenido en la caracterización por DRX a pesar de que el resto de parámetros indican un alto grado de grafitización. La necesidad de que los cristales se fracturen para adaptarse a la forma esférica inicial a modo de estructuras concéntricas limita el tamaño de cristal alcanzado, el cual, en todo caso estaría condicionado también por el tamaño de las esferas del sólido carbonoso, 100-1.200 nm, muy por debajo de los tamaños de cristal de los grafitos naturales y sintéticos.

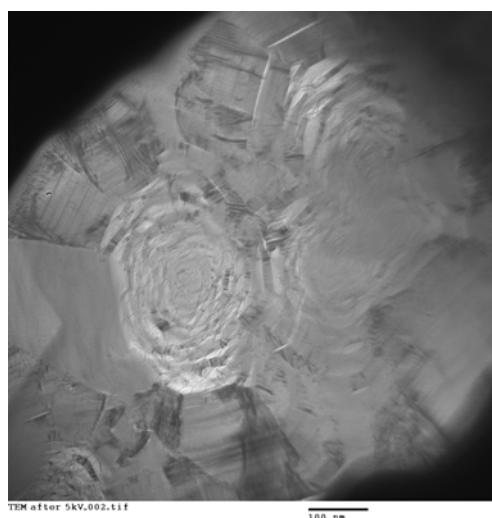


Figura 7.25. Ampliación de Imagen HRTEM de la sección transversal del sólido carbonoso PE12 tratado a 2.600 °C.

8. CONCLUSIONES

8 CONCLUSIONES

El estudio sobre la obtención de sólidos carbonosos mediante la pirólisis de polietileno de baja densidad (LDPE) permitió obtener las conclusiones que se relacionan a continuación.

La obtención de sólidos carbonosos mediante pirólisis de LDPE es favorecida cuando se lleva a cabo mediante un calentamiento rápido y una alimentación progresiva del LDPE ya que los rendimientos de pirólisis a sólidos carbonosos obtenidos en el RSR fueron muy superiores a los alcanzados en los otros dos sistemas experimentales estudiados, con valores superiores al 40 %. El material de construcción del reactor empleado para la pirólisis de LDPE influyó significativamente en el rendimiento y características de los sólidos carbonosos obtenidos. La pirólisis de LDPE en el reactor RSR de cuarzo dio lugar a la obtención de dos tipos de sólidos carbonosos con aspectos y estructuras completamente diferentes. El sólido carbonoso pirolítico que aparece depositado en una capa fina con brillo metálico sobre las paredes internas del reactor y constituye entre un 1 y 5 % del total de sólido carbonoso formado y un sólido carbonoso mayoritario se forma en el fondo del reactor.

Los rendimientos de la pirólisis de LDPE a sólidos carbonosos obtenidos fueron muy altos con valores comprendidos entre 15,3 y 49,4 % la mayoría de ellos superiores al 30 %, siendo muy superiores a los rendimientos obtenidos por otros autores. El rendimiento, así como el contenido en carbonos de las muestras aumentó con la temperatura y el tiempo entre descargas, así como con la disminución del caudal de nitrógeno.

Las variables de pirólisis presentaron una influencia significativa en la estructura de los sólidos carbonosos obtenidos, de acuerdo con los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X y TPO. El aumento de la temperatura y el tiempo entre descargas, así como la disminución del caudal de nitrógeno conllevan a la formación de sólidos carbonosos con una estructura más ordenada. Los resultados

obtenidos en el estudio mediante oxidación térmica programada permitieron la identificación y cuantificación de 6 especies carbonosas con diferente orden estructural que constituyen los sólidos carbonosos analizados. Las variables de pirólisis influyen significativamente en las especies carbonosas que constituyen cada uno de los sólidos carbonosos. El aumento de la temperatura de pirólisis conlleva a la formación de especies menos reactivas en detrimento de las más reactivas. Se puede apreciar un cambio en las especies carbonosas identificadas a medida que aumenta el tiempo entre descargas de LDPE, y disminuye el caudal de nitrógeno, de forma que para tiempos mayores tiene lugar la formación de especies más ordenadas.

La reactividad de los sólidos carbonosos en atmósfera oxidante fue estudiada mediante estudios de termogravimetría. La oxidación de los sólidos carbonosos en aire se ajustó satisfactoriamente a un modelo cinético de primer orden, obteniéndose valores de energía de activación aparente entre 126 y 245 kJ/mol.

Ocho de los sólidos carbonosos obtenidos mediante la pirólisis de LDPE fueron sometidos a tratamiento térmico a alta temperatura, obteniéndose rendimientos muy altos entre el 92,4 y 99,5 %. Los difractogramas de rayos, los espectros Raman, así como las imágenes HRTEM y los análisis de TPO realizados a los sólidos carbonosos sometidos a tratamiento térmico a alta temperatura mostraron una importante evolución en la estructura de las muestras conforme se aumentó la temperatura de grafitización. Los resultados obtenidos en el estudio mediante oxidación térmica programada permitieron la identificación y cuantificación de nueve especies carbonosas con diferente orden estructural que constituyen los sólidos carbonosos tratados a alta temperatura. Se observó que el incremento de la temperatura de grafitización conlleva la formación progresiva de especies menos reactivas, así como a la desaparición de aquellas especies que muestran una reactividad menor.

9. NOMENCLATURA

9 NOMENCLATURA

Caracteres latinos

A	Factor preexponencial (min^{-1}).
C	Caudal de pirólisis (NmLmin^{-1}).
CC	Efecto cuadrático del caudal de nitrógeno.
d_{002}	Distancia interplanar (\AA).
DTG	Análisis termogravimétrico diferencial.
E	Energía de activación aparente (kJmol^{-1}).
f_V	Fracción volumétrica durante el crecimiento superficial del sólido carbonoso.
FWHM	Anchura a mitad de altura de la banda considerada ($^\circ$).
g	Grado de grafitización.
HDPE	Polietileno de alta densidad.
I_D	Intensidad de la banda D del espectro Raman.
I_G	Intensidad de la banda G del espectro Raman.
k	Constante cinética (min^{-1}).
K	Constante de la ecuación de Scherrer.
K_E	Constante de la ecuación [3.1].
L_a	Diámetro de cristal (\AA).
L_c	Tamaño de cristal en la dirección c (\AA).
LDPE	Polietileno de baja densidad.
LLDPE	Polietileno lineal de baja densidad.
m	Masa de sólido carbonoso durante el análisis termogravimétrico (mg).
m_0	Masa inicial de sólido carbonoso en el análisis termogravimétrico (mg).
M_{LDPE}	Masa de LDPE alimentado durante la pirólisis (g).
M_{SC}	Masa de sólido carbonoso recogida después de la pirólisis (g).
n	Orden de difracción.
PET	Polietilentereftalato.
PS	Poliestireno.
PVC	Policloruro de vinilo.

R	Constante de los gases ($0,0083 \text{ kJmol}^{-1}\text{K}^{-1}$).
RDL	Reactor discontinuo con calentamiento lento.
RDR	Reactor discontinuo con calentamiento rápido.
RSR	Reactor semicontinuo con calentamiento rápido.
t	Tiempo entre descargas en la alimentación de LDPE en la pirólisis (s).
T	Temperatura de pirólisis ($^{\circ}\text{C}$).
T_0	Temperatura inicial del ensayo termogravimétrico ($^{\circ}\text{C}$).
tC	Efecto cruzado entre el tiempo entre descargas de LDPE y el caudal de nitrógeno.
TC	Efecto cruzado entre la temperatura de pirólisis y el caudal de nitrógeno.
T_{fin}	Temperatura final de oxidación del sólido carbonoso en el análisis termogravimétrico ($^{\circ}\text{C}$).
T_{final}	Temperatura final de oxidación del sólido carbonoso en el análisis de TPO ($^{\circ}\text{C}$).
TG	Análisis termogravimétrico.
T_{ini}	Temperatura inicial de oxidación del sólido carbonoso en el análisis termogravimétrico ($^{\circ}\text{C}$).
$T_{inicial}$	Temperatura inicial de oxidación del sólido carbonoso en el análisis de TPO ($^{\circ}\text{C}$).
T_{max}	Temperatura de máximo desprendimiento de CO_2 durante el análisis mediante TPO ($^{\circ}\text{C}$).
T_{maxp}	Temperatura máxima de oxidación ponderada ($^{\circ}\text{C}$).
TPO	Oxidación térmica programada.
T_{rmax}	Temperatura de máxima reactividad en el análisis termogravimétrico diferencial ($^{\circ}\text{C}$).
tT	Efecto cruzado entre la temperatura de pirólisis y el tiempo entre descargas de LDPE.
Tt	Efecto cuadrático del tiempo entre descargas de LDPE.
TT	Efecto cuadrático de la temperatura de pirólisis.
x	Conversión de sólido carbonoso durante el análisis termogravimétrico (mg/mg).

Caracteres griegos

δ_A	Desviación estándar de la constante preexponencial resultante del ajuste cinético al modelo de primer orden mediante método integral (min^{-1}).
δ_E	Desviación estándar de la energía de activación aparente resultante del ajuste cinético al modelo de primer orden mediante método integral (kJmol^{-1}).
η	Rendimiento del tratamiento térmico (% p).
θ	Ángulo de difracción en el análisis de rayos X ($^\circ$).
λ	Longitud de onda de la radiación utilizada en la difracción de rayos X (\AA).
ν_{2700}	Frecuencia de la banda 2700 cm^{-1} de espectroscopia Raman (cm^{-1}).
ν_D	Frecuencia de la banda D de espectroscopia Raman (cm^{-1}).
ν_G	Frecuencia de la banda G de espectroscopia Raman (cm^{-1}).

10.BIBLIOGRAFÍA

10 BIBLIOGRAFÍA

Aguado J., Serrano D. "Feedstock recycling of plastic wastes" The Royal Society of Chemistry, Cambridge (1999).

Aguado R., Olazar M. Gaisán B., Prieto R., Bilbao J. "Kinetic study of polyolefin pyrolysis in a conical spouted bed reactor" Industrial & Engineering Chemistry Research 41(18), 4559-4566 (2002).

Aguado R., Prieto R., San José M.J., Alvarez S., Olazar M., Bilbao J. "Defluidization modelling of pyrolysis of plastics in a conical spouted bed reactor" Chemical Engineering and Processing 44(2), 231-235 (2004).

ANAIP, Confederación Española de Empresarios de Plásticos. "Los plásticos en España: hechos y cifras", (2004).

Andrady A.L. "Plastics and the environment" Wiley-Interscience, Hoboken, New Jersey, (2003).

APME, Asociación Europea de Fabricantes Plásticos. "The compelling facts about plastics", (2008).

Arandes J.M., Bilbao J., López Valerio D. "Reciclado de residuos plásticos" Revista Iberoamericana de Polímeros 5(1), 28-45 (2004).

Arena U., Mastellone M.L. "Defluidization phenomena during the pyrolysis of two plastic wastes" Chemical Engineering Science 55, 2849-2860 (2000).

Arena U., Mastellone M.L. "The role of some process variables in the operation of fluidized bed pyrolysis of plastic wastes" Polymer Recycling 6(1), 35-41 (2000).

Arenillas A., Cuervo S., Dominguez A., Menendez J.A., Rubiera F., Parra J.B., Merino C., Pis J.J. "Effects of oxidative treatments with air and CO₂ on vapour grown carbon nanofibres (VGCNFs) produced at industrial scale" *Thermochimica Acta* 423(1-2) 99-106 (2004).

Aso H., Matsuoka K., Sharma A., Tomita A. "Evaluation of size of graphene sheet in anthracite by a temperature-programmed oxidation method" *Energy & Fuels* 18(5), 1309-1314 (2004a).

Aso H., Matsuoka K., Sharma A., Tomita A. "Structural analysis of PVC and PFA carbons prepared at 500-1000 °C based on elemental composition, XRD, and HRTEM" *Carbon* 42(14), 2963-2973 (2004b).

Ballice L., Yueksel M., Saglam M., Reimert R., Schulz H. "Classification of volatile products from the temperature-programmed pyrolysis of low and high density polyethylene" *Energy & Fuels* 12, 925-928 (1998).

Bansal R.C., Donnet J.-B. "Mechanism of carbon black formation" en "Carbon black" (second edition, revised and expanded) Donnet J.-B., Bansal R.C., Wang M.-J. (Ed) Macel Dekker, New York (1993).

Barres Benlloch T. "Los residuos de plástico de uso agrario" Centro de publicaciones. Secretaria general técnica. Ministerio de Medio Ambiente (2007).

Bernal J.D. "The structure of graphite" Royal Society of London, Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences 106, 749-773 (1924).

Berrueco C., Mastral F.J., Esperanza E., Ceamanos J. "Production of waxes and tars from the continuous pyrolysis of high density polyethylene. Influence of operation variables" *Energy & Fuels* 16, 1148-1153 (2002).

Bertolini G.E., Fontaine J. "Value recovery from plastics waste by pyrolysis in molten salts" *Conservation & Recycling* 10(4), 331-343 (1987).

Bhaskar T., Kaneko J., Muto A., Sakata Y., Jakab E., Matsui T., Uddin Md.A. "Pyrolysis studies of PP/PE/PS/PVC/HIPS Br plastics with PET and dehalogenation (Br, Cl) of the liquids products" *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 72, 27-33 (2004).

Bhaskar T., Tanabe M., Muto A., Sakata Y., Liu C.-F., Chen M.-D., Cao C.C. "Analysis of chlorine distribution in the pyrolysis products of poly(vinylidene) mixed with polyethylene, polypropylene or polystyrene polymer" *Degradation and Stability* 89, 38-42 (2005).

Bhat A., Ram Bheemarasetti J.V., Rajeswara Rao T. "Kinetics of rice husk char gasification" *Energy Conversion and Management* 42(18), 2061-2069 (2001).

Bozzano G., Dente M., Faravelli T., Ranzi E. "Fouling phenomena in pyrolysis and combustion processes" *Thermal Engineering* 22, 919-927 (2002).

Branca C., Iannace A., Di Blasi C. "Devolatilization and combustion kinetics of *Quercus cerris* bark" *Energy & Fuels* 21(2), 1078-1084 (2007).

Braun A., Shah N., Huggins F.E., Kelly K.E., Sarofim A., Jacobsen C., Wirick S., Francis H., Ilavsky J., Thomas G.E., Huffman G.P. "X-ray scattering and spectroscopy studies on diesel soot from oxygenated fuel under various engine load conditions" *Carbon* 43(12), 2588-2599 (2005).

Calcote H.F. "Mechanisms of soot nucleation in flames- A critical review" *Combustion and flame* 42, 215-242 (1981).

Ceamanos J., Mastral F.J., Liesa F. "Modeling of the pyrolysis of large samples polyethylene including the melting process" *Energy & Fuels* 16, 436-442 (2002a).

Ceamanos J., Mastral F.J., Millera A., Aldea M.E. "Kinetics of pyrolysis of high density polyethylene. Comparison of isothermal and dynamic experiments" *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 65, 93-110 (2002b).

Chen J., Shan J.Y., Tsukada T., Munekane F., Kuno A., Matsuo M., Hayashi T., Kim Y.A., Endo M. "The structural evolution of thin multi-walled carbon nanotubes during isothermal annealing" *Carbon* 45(2), 274-280 (2007).

Cheng J., Zhang X., Tu J., Tao X., Ye Y., Liu F. "Catalytic chemical vapor deposition synthesis of helical carbon nanotubes and triple helices carbon nanostructure" *Materials Chemistry and Physics* 95, 12-15 (2006).

Chernozatonskii L.A., Kukovitskii E.F., Musatov A.L., Ormont A.B., Izraeliats, K.R., L'vov S.G. "Carbon crooked nanotube layers of polyethylene: synthesis, structure and electron emission" *Carbon* 36(5-6), 713-715 (1998).

Cole J.A., Bittner J.D., Longwell J.P., Howard J.B. "Formation mechanisms of aromatic compounds in aliphatic flames" *Combustion and Flame* 56(1), 51-70 (1984).

Colket M.B., Seery D.J. "Reaction mechanisms for toluene pyrolysis" *Symposium International on Combustion LUGAR* 25, 883-91 (1994).

Conesa J.A., Caballero J.A., Reyes-Labarta J.A. "Artificial neural network for modelling thermal decompositions" *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 71, 343-352 (2004).

Conesa J.A., Font R. "Kinetic severity function as a test for kinetic analysis. Application to polyethylene pyrolysis" *Energy & Fuels* 13, 678-685 (1999).

Conesa J.A., Font R., Marcilla A. "Comparison between the pyrolysis of two types of polyethylenes in a fluidized bed reactor" *Energy & Fuels* 11, 126-136 (1997).

Conesa J.A., Font R., Marcilla A., Caballero J.A. "Kinetic model for the continuous pyrolysis of two types of polyethylene in a fluidized bed reactor" *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 40-41, 419-431 (1997).

Conesa J.A., Font R., Marcilla A., Garcia A.N. "Pyrolysis of Polyethylene in a fluidized bed reactor" *Energy and Fuels* 8, 1238-1246 (1994).

Conesa J.A., Marcilla A., Font R. "Kinetic model of the pyrolysis of polyethylene in a fluidized bed reactor" *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 30, 101-120 (1994).

Conesa J.A., Marcilla A., Font R., Caballero J.A. "Thermogravimetric studies on the thermal decomposition of polyethylene" *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 36, 1-15 (1996).

Cordero T., García Herruzo F., Gómez Lahoz C., Rodríguez J.J. "Study of the conventional pyrolysis of *Quercus rotundifolia* and *Pinus halepensis* wood" *Anales de Química, Serie A: Química Física e Ingeniería Química* 85(3), 445-451 (1989).

Cordero T., Rodriguez-Maroto J.M., Rodriguez-Mirasol J., Rodriguez J.J. "On the kinetics of thermal decomposition of wood and wood components" *Thermochimica Acta* 164, 135-144 (1990).

Cordero T., Rodriguez-Maroto J.M., García F., Rodriguez J.J. "Thermal decomposition of wood in oxidizing atmosphere. A kinetic study from non-isothermal TG experiments" *Thermochimica Acta* 191(1), 161-178 (1991).

Cousins A., Paterson N., Dugwell D.R., Kandiyoti R. "An Investigation of the reactivity of chars formed in fluidized bed gasifiers: the effect of reaction conditions and particle size on coal char reactivity" *Energy & Fuels* 20(6), 2489-2497 (2006).

Cozzani V. "Characterization of coke formed in the pyrolysis of polyethylene" *Industrial and Engineering Chemistry Research* 36, 5090-5095 (1997).

Cozzani V., Nicolella C., Rovatti M., Tognotti L. "Influence of gas-phase reactions on the product yields obtained in the pyrolysis of polyethylene" *Industrial and Engineering Chemistry Research* 36, 342-348 (1997).

Cuesta A., Dhamelincourt P., Laureyns J., Martinez-Alonso A., Tascón J.M.D. "Comparative performance of X-ray diffraction and Raman microprobe techniques for the study of carbon materials" *Journal of Materials Chemistry* 8(12), 2875-2879 (1998).

Cuesta A., Martinez-Alonso A., Tascon J.M.D. "Carbon reactivity in an oxygen plasma: a comparison with reactivity in molecular oxygen" *Carbon* 39(8), 1135-1146 (2001).

De la Puente G., Fuente E., Pis J.J. "Reactivity of pyrolysis chars related to precursor coal chemistry" *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 53(1), 81-93 (2000).

Díaz T., Espí E., Fontecha A., Jiménez J.C., López J., Salmerón A. "Los filmes plásticos en la producción agrícola" (2001), Mundi-Prensa, Madrid.

Dong G.L., Hüttinger K.J. "Consideration of reaction mechanisms leading to pyrolytic carbon of different textures" *Carbon* 40, 2515-2528 (2002).

Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Pimenta M.A., Eklund P.C. "Raman scattering in carbon materials" en "Analytical application of Raman spectroscopy" Pelletier M.J. (Ed.) Blackwell Science, (1999), Oxford.

Egsgaard H. "Investigation of the initial reactions of the Calcote Mechanism for soot formation" *Journal of American society for Mass Spectrometry* 7, 559-564 (1996).

Elordi G., Olazar M., Aguado R., Lopez G., Arabiourrutia M., Bilbao J. "Catalytic pyrolysis of high density polyethylene in a conical spouted bed reactor" *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 79(1-2), 450-455 (2007).

Endo M., Kim Y.A., Hayashi T., Yanagisawa T., Muramatsu H., Ezaka M., Terrones H., Terrones M., Dresselhaus M.S. "Microstructural changes induced in "stacked cup" carbon nanofibers by heat treatment" *Carbon* 41(10), 1941-1947 (2003).

Eser S., Venkataraman R., Altin O. "Deposition of carbonaceous solids on different substrates from thermal stressing of JP - 8 and Jet A fuels" *Industrial & Engineering Chemistry Research* 45(26), 8946-8955 (2006a).

Eser S., Venkataraman R., Altin O. "Utility of temperature-programmed oxidation for characterization of carbonaceous deposits from heated jet fuel" *Industrial & Engineering Chemistry Research* 45(26), 8956-8962 (2006b).

Fangmark I., Stromberg B., Berge, N. Rappe, C. "Influence of small fly ash particles on the post-combustion formation of PCDDs, PCDFs, PCBzs, and CPs in pilot incinerator" *Chemosphere* 29(9-11), 1903-1909 (1994).

Feret F.R. "Determination of the crystallinity of calcined and graphitic cokes by X-ray diffraction" *Analyst* 123(4), 595-600 (1998).

Font R., Aracil I., Fullana A., Conesa J.A. "Semivolatile and volatile compounds in combustion of polyethylene" *Chemosphere* 57, 615-627 (2004).

Franklin R.E. "Cristallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons" *The Royal Society of London: series A- mathematical physical and engineering sciences* 209, 196-218 (1951).

Frenklach M. "Reaction mechanism of soot formation in flames" *Physical Chemistry Chemical Physics* 4, 2028-2037 (2002).

Frenklach M., Ramachandra M.K., Matula R.A. "Soot formation in shock-tube oxidation of hydrocarbons" *International Symposium on Combustion LUGAR* 20, 871-878 (1985).

Frenklach M., Clary D.W., Yuan T., Gardiner W.C.Jr., Stein S.E. "Mechanism of soot formation in acetylene-oxygen mixtures" *Combustion Science and Technology* 50(1-3), 79-115 (1986).

Frenklach M., Wang H. "Detailed mechanism and modelling of soot particle formation" en "Soot Formation in Combustion. Mechanism and Models" Bockhorn, H. (Ed.) Springer, (1994), Heidelberg.

Gaisán Pérez B. "Aspectos básicos de la tecnología de pirólisis de plásticos en un reactor de spouted bed cónico" Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco (2002).

Galwey A.K. "Compensation effect in heterogeneous catalysis" *Advances in Catalysis* 26, 247-322 (1977).

Gómez M. R., Gil J.R. "Los plásticos y el tratamiento de sus residuos" UNED, (1997), Madrid.

Gonzalez D., Altin O., Eser S., Garcia A.B. "Temperature-programmed oxidation studies of carbon materials prepared from anthracites by high temperature treatment" *Materials Chemistry and Physics* 101(1), 137-141 (2007).

Gonzalez J.F., Encinar J.M., Canito J.L., Rodriguez J.J. "Pyrolysis of automobile tyre waste. Influence of operating variables and kinetics study" *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 58-59, 667-683 (2001).

Gopalakrishnan R., Bartholomeu C.H. "Effects of CaO, high-temperature treatment, carbon structure, and coal rank on intrinsic char oxidation rates" *Fuel and Energy* 37(5), 689-695 (1996).

Green A.E.S., Sadrameli S.M. "Analytical representations of experimental polyethylene pyrolysis yields" *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 72, 329-335 (2004).

Gruber T., Zerda T.W., Gerspacher M. "Raman studies of heat-treated carbon blacks" *Carbon* 32(7), 1377-1382 (1994).

Guo X.-Y. "Macroscopic multi-branched carbon trees generated from chemical vapor deposition of toluene" *Carbon* 43(5), 1098-1100 (2005).

Haddon R.C., Palmer R.E, Kroto H.W., Sermón P.A. "The fullerenes: powerful carbon-based electron acceptors" The Royal Society of London: series A-Mathematical Physical and Engineering Sciences 343, 53-62 (1993).

Hernández, M.R., García A.N., Gómez A., Agulló J., Marcilla A. "Effect of residence time on volatile products obtained in the HDPE pyrolysis in the presence and absence of HZSM-5" Industrial and Engineering Chemistry Research 45, 8770-8778 (2006).

Hernández, M.R., García A.N., Marcilla A. "Catalytic flash pyrolysis of HDPE in a fluidized bed reactor for recovery of fuel-like hydrocarbons" Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 78, 272-281 (2007a).

Hernández, M.R., Gómez A., García A.N., Agulló J., Marcilla A. "Effect of the temperature in the nature and extension of the primary and secondary reactions in the thermal and HZSM-5 catalytic pyrolysis of HDPE" Applied Catalysis A: General 317, 183-194 (2007b).

Hess W.M., Charles R.H. "Microstructure, morphology and general physical properties" en "Carbon black" Donnet J.-B., Bansal R.C., Wang M.-J. (Ed) Macel Dekker, (1993), New York.

Hirschler M.M. "Soot from fires: II Mechanisms of soot formation" Journal of Fire Sciences 3(6), 380-414 (1985).

Horta A., Sánchez C., Pérez A., Fernández I. "Los plásticos más usados" UNED, (2000), Madrid.

Hu Z.J., Zhang W.G., Huttinger K.J., Reznik B., Gerthsen D. "Influence of pressure, temperature and surface area/volume ratio on the texture of pyrolytic carbon deposited from methane" Carbon 41(4), 749-758 (2003).

International committee for characterization and terminology of carbon "first publication of 30 tentative definitions" Carbon 20, 445-449 (1982).

Jin Y.Z., Gao C., Hsu W.K., Zhu Y., Huczko A., Bystrzejewski M., Roe M., Lee C.Y., Acquah S., Kroto H., Walton D.R.M. "Large-scale synthesis and characterization of carbon spheres prepared by direct pyrolysis of hydrocarbons" Carbon 43(9), 1944-1953 (2005).

Jones L.E., Thrower P.A. "Influence of boron on carbon fibre microstructure, physical properties, and oxidation behaviour" Carbon 29(2), 251-69 (1991).

Jung C.G., Fontana A. "Production of gaseous and liquid fuels by pyrolysis and gasification of plastics: technological approach" en "Feedstock recycling and pyrolysis of waste plastics" Scheirs J. and Kaminsky W. (Ed.), (2006), Chichester.

Karaduman A., Cetin K.M., Bilgesü A.Y. "Flash vacuum pyrolysis of low density polyethylene in a free-fall reactor" Polymer-Plastics Technology and Engineering 42(2), 181-191 (2003).

Karaduman A., Simsek E.H. "Thermal degradation mechanism of low-density polyethylene plastic wastes in cyclohexane" Journal of Polymers and Environment 92, 85-90 (2002).

Karaduman A., Simsek E.H., Cetin K.M., Bilgesü A.Y. "Use of ciclohexane as solvent in thermal degradation of low density polyethylene wastes" Polymer-Plastics Technology and Engineering 41(4), 767-776 (2002).

Karagoz S., Yanik J., Ucar S., Saglam M., Song C. "Catalytic and thermal degradation of high-density polyethylene in vacuum gas oil over non-acidic and acidic catalysts" Applied Catalysis, A: General 242 (1), 51-62 (2003).

Kastanaki E., Vamvuka D. "A comparative reactivity and kinetic study on the combustion of coal-biomass char blends" Fuel 85(9), 1186-1193 (2006).

Kim S., Kim Y.-C. "Using isothermal kinetic results to estimate the kinetic triplet of pyrolysis of high density polyethylene" Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 73, 117-121 (2005).

Kiselev N.A., Sloan J., Zakharov D.N., Kukovitskii, E.F. "Carbon nanotubes from polyethylene precursors: structure and structural changes caused by thermal and chemical treatment revealed by HRTEM" *Carbon* 36, 1149-1157 (1998).

Koç A., Bilgesü A.Y. "Catalytic and thermal oxidative pyrolysis of LDPE in a continuous reactor system" *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 78, 7-13 (2007).

Koizumi N., Urabe Y., Inamura K., Itoh T., Yamada M. "Investigation of carbonaceous compounds deposited on NiMo catalyst used for ultra-deep hydrodesulfurization of gas oil by means of temperature-programmed oxidation and Raman spectroscopy" *Catalysis Today* 106(1-4), 211-218 (2005).

Kong Q., Zhang J. "Synthesis of straight and helical carbon nanotubes from catalytic pyrolysis of polyethylene" *Polymer Degradation and Stability* 92, 2005-2010 (2007).

Kukovitskii E.F., Chernozatonskii L.A., L'vov S.G., Mel'nik N.N. "Carbon nanotubes of polyethylene" *Chemical Physics Letters* 266, 323-328 (1997).

Lahaye J. "Mechanism of soot formation" *Polymer Degradation and Stability* 30, 111-121 (1990).

Lespade P., Marchand A., Couzi M., Cruege F. "Raman microspectrometric characterization of carbonaceous materials" *Carbon* 22(4-5), 375-385 (1984).

Li Z.Q., Lu C.J., Xia Z.P., Zhou Y., Luo Z. "X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon" *Carbon* 45(8), 1686-1695 (2007).

López D. "Craqueo térmico y catalítico de plásticos disueltos en un aceite de ciclo ligero" Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco, (2003).

López-Fonseca R., Landa I., Elizundia U., Gutierrez-Ortiz M.A., Gonzalez-Velasco J.R. "Thermokinetic modelling of the combustion of carbonaceous particulate matter" *Combustion and Flame* 144(1/2), 398-406 (2006).

Lu L., Sahajwalla V., Kong C., Harris D. "Quantitative X-ray diffraction analysis and its application to various coals" *Carbon* 39(12), 1821-1833 (2001).

Ma H.-L., Su D.S., Klein-Hoffmann A., Jin G.-Q., Guo X.-Y. "Morphologies and microstructures of tree-like carbon produced at different reaction conditions in a CVD process" *Carbon* 44(11), 2254-2260 (2006).

Maksimova N.I., Krivoruchko O.P., Chuvilin A.L., Plyasova L.M. "Preparation of nanoscale thin-walled carbon tubules from a polyethylene precursor" *Carbon* 37, 1657-1661 (1999).

Maksimova N.I., Krivoruchko O.P., Mestl G., Zaikovkii V.I., Chuvilin A.L., Salanov A.N., Burgina E.B. "Catalytic synthesis of carbon nanostructures from polymer precursors" *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 158, 301-307 (2000).

Marchand A. "Physico-chemical and structural characterization of carbons" en "Carbon and coal gasification. Science and technology" Figueiredo J.L., Moulijn J.A. (Ed.) NATO ASI Series (Serie E) Martinus Nijhoff Publishers (1986), Dordrecht.

Marquez-Montesinos F., Cordero T., Rodríguez-Mirasol J., Rodríguez J.J. "CO₂ and steam gasification of a grapefruit skin char" *Fuel* 81(4), 423-429 (2002).

Marsh H. "Structure in carbons" en "Carbon and coal gasification. Science and technology" Figueiredo J.L., Moulijn J.A. NATO ASI Series (Serie E) Martinus Nijhoff Publishers, (1986), Dordrecht.

Marzec A., Kisielow W. "Mechanism of swelling and extraction and coal structure" *Fuel* 62, 977-979 (1983).

Mastellone M.L., Perugini F., Ponte M., Arena U. "Fluidized bed pyrolysis of a recycled polyethylene" *Polymer Degradation and Stability* 76, 479-487 (2002).

Mastral J.F, Berrueco C., Ceamanos J. “Theoretical prediction of product distribution of pyrolysis of high density polyethylene” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 80, 427-438 (2007).

Mastral F.J., Esperanza E., Berrueco C., Juste M., Ceamanos J. “Fluidized bed thermal degradation products of HDPE in an inert atmosphere and air-nitrogen” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 70, 1-17 (2003).

Mastral F.J., Esperanza E., García P., Juste M. “Pyrolysis of high-density polyethylene in a fluidised bed reactor. Influence of the temperature and residence time” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 63, 1-15 (2002).

Melius C.F., Colvin M.E., Marinov N.M., Pitz W.J., Senkan S.M. “Reaction mechanisms in aromatic hydrocarbon formation involving the C₅H₅ cyclopentadienyl moiety” *International Symposium on Combustion* 26(1), 685-692 (1996).

Mendiara M.T. “Oxidación de hollín (soot) obtenido por pirólisis de hidrocarburos gaseosos y su interacción con NO” Tesis Doctoral, Universidad de Zaragoza, (2006).

Miller J.A., Melius C.F. “Kinetic and thermodynamic issues in the formation of aromatic compounds in flames of aliphatic fuels” *Combustion and Flame* 91(1), 21-39 (1992).

Milne B.J., Behie L.A., Berruti F. “Recycling of waste plastics by ultrapyrolysis using and internally circulating fluidized bed reactor”. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 51, 157-166 (1999).

Morgan N., Kraft M., Balthasar M., Wong D., Frenklach M., Mitchell P. “Numerical simulations of soot aggregation in premixed laminar flames” *Proceedings of the combustion Institute* 31, 693-700 (2007).

Na J.-G., Jeong B.-H., Chung S. H., Kim S.-S. “Pyrolysis of low-density polyethylene using synthetic catalyst produced from fly ash” *Journal of Material Cycles and Waste Management* 8, 126-132 (2006).

Neeft J.P.A., Nijhuis T.X., Smakman E., Makkee M., Moulijn J.A. "Kinetics of the oxidation of diesel soot" *Fuel* 76(12), 1129-1136 (1997).

Norinaga K., Hüttinger K.J. "Kinetics of surface reactions in carbon deposition from light hydrocarbons" *Carbon* 4, 1509-1514 (2003).

Oberlin A. "Pyrocarbons Review" *Carbon* 40(1), 7-24 (2002).

Oberlin A., Goma J., Rouzaud J.N. "Techniques for studying the structure and texture (microtexture) of carbon materials" *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique* 81(11-12), 701-710 (1984).

Oullette R.J. "Organic Chemistry" Prentice Hall, New Jersey (1998).

Pauw V., Hawecker J., Schneider R., Send W., Wang X.L., Gerthsen D. "Dependence of pyrocarbon microstructure on the substrate and annealing during the initial stage of chemical vapor deposition" *Carbon* 4 (2), 236-244 (2008).

Perez-Cabero M., Rodriguez-Ramos I., Guerrero-Ruiz A. "Characterization of carbon nanotubes and carbon nanofibers prepared by catalytic decomposition of acetylene in a fluidized bed reactor" *Journal of Catalysis* 215 (2), 305-316 (2003).

Pol V.G., Pol S.V., Calderon Moreno J.M., Gedanken A. "High yield one-step synthesis of carbon spheres produced by dissociating individual hydrocarbons at their autogenic pressure at low temperatures" *Carbon* 44(15), 3285-3292 (2006).

Poustma M.L. "Reexamination of the pyrolysis of polyethylene: data needs, free radical mechanistic considerations, and thermochemical kinetic simulation of initial product-forming pathways" *Macromolecules* 36, 8931-8957 (2003).

Qiao W.M., Song Y., Lim S.Y., Hong S.H., Yoon S.H., Mochida I., Imaoka T. "Carbon nanospheres produced in an arc-discharge process" *Carbon* 44(1), 187-190 (2005).

Radovic L.R., Walker P.L.Jr., Jenkins R.G. "Importance of carbon active sites in the gasification of coal chars" *Fuel* 62(7), 849-856 (1983).

Rehmat A.G., Mensinger M.C., Saxena S.C. Rao N.S. "Auto fluff combustion and ash agglomerate formation studies in a fluidized-bed combustor" *Energy & Fuels* 9(5), 765-774 (1995).

Richter H., Howard J.B. "Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot- a review of chemical reaction pathways" *Progress in Energy and Combustion Science* 26, 565-608 (2000).

Rodriguez-Mirasol J., Cordero T., Rodriguez J.J. "High-temperature carbons from kraft lignin" *Carbon* 34(1), 43-52 (1995).

Rodriguez-Reinoso F. "Activated carbon: structure, characterization, preparation and applications" en "Introduction to carbon technologies" Marsh H., Heintz E.A., Rodriguez-Reinoso (Ed.) Universidad de Alicante, (1997), Alicante.

Ruiz M.P. "Formación y caracterización del *soot* producido por pirólisis de hidrocarburos gaseosos" Tesis Doctoral, Universidad de Zaragoza, (2007).

Saxena S.C., Jotshi C.K. "Fluidized-bed incineration of waste materials" *Progress in Energy and Combustion Science* 20(4), 281-324 (1994).

Schmitt T.C.; Biris A.S., Miller D.W., Biris A.R., Lupu D., Trigwell S., Rahman Z.U. "Analysis of effluent gases during the CCVD growth of multi-wall carbon nanotubes from acetylene" *Carbon* 44(10), 2032-2038 (2006).

Scott D.S., Czernik S.R., Piskorz J., Radlein D. "Fast Pyrolysis of Plastic Wastes" *Energy & Fuels* 4, 407-411 (1990).

Serrano D.P., Aguado J., Escola J.M., Garagorri E., Rodriguez J.M., Morselli L., Palazzi O.R. "Feedstock recycling of agriculture plastic film wastes by catalytic cracking" *Applied Catalyst B: Environmental* 49, 257-265 (2004).

Serrano D.P., Aguado J., Escola J.M., Rodriguez J.M., Morselli L., Orsi R. "Thermal and catalytic cracking of a LDPE-EVA copolymer mixture" *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 68-69, 481-494 (2003).

Shah J., Jan R.M., Hussain Z. "Catalytic pyrolysis of low-density polyethylene with lead sulphide into fuel oil" *Polymer Degradation and Stability*, 329-333 (2005).

Shaijumon M.M., Ramaprabhu S. "Studies of yield and nature of carbon nanostructures synthesized by pyrolysis of ferrocene and hydrogen adsorption studies of carbon nanotubes" *International Journal of Hydrogen Energy* 30(3), 311-317 (2005).

Shen J., Jiangyng L., Qian C., Tao L., Weichao Y., Yitai Q. "Synthesis of multi-shell carbon microspheres" *Carbon* 44, 158-193 (2006).

Shiro T., Kanno T., Aratani K., Katsura Y., Ikenaga N.-O., Suzuki T. "Promoting effect of sulfur compounds on the degradation of polyethylene" *Energy & Fuels* 16(5), 1314-1320 (2002).

Sima-Ella E., Yuan G., Mays T. "A simple kinetic analysis to determine the intrinsic reactivity of coal chars" *Fuel* 84(14-15), 1920-1925 (2005).

Smisek M., Cerny S. "Active carbon manufacture, properties and applications" Elsevier, New Cork, (1970).

Spain I.L. "The electronic transport properties of graphite, carbons, and related materials" en "Chemistry and physics of carbon" vol. 16 Walker P.L.Jr., Thrower P.A. (Ed.) Marcel Dekker, Inc, (1981), New York.

Stanjek H. "Basics of X-ray diffraction" *Hyperfine Interactions* 154, 107-119, Kluwer Academic, (2004), Netherlands.

Stratakis G.A., Stamatelos A.M. "Thermogravimetric analysis of soot emitted by a modern diesel engine run on catalyst-doped fuel" *Combustion and Flame* 132 (1-2), 157-169 (2003).

Takagi H., Maruyama K., Yoshizawa N., Yamada Y., Sato Y. "XRD analysis of carbon stacking structure in coal during heat treatment" *Fuel* 83(17-18), 2427-2433 (2004).

Tascón J.D. "Materiales de carbono: estructuras y formas" *Óptica Pura y Aplicada* 40(2), 149-159 (2007).

Tomita S., Sakurai T., Ohta H., Fujii M., Hayashi S. "Structure and electronic properties of carbon onions" *Journal of Chemical Physics* 114(17), 7477-7482 (2001).

Toniolo F.S., Barbosa-Coutinho E., Schwaab M., Leocadio I.C.L., Aderne R.S., Schmal M., Pinto J.C. "Kinetics of the catalytic combustion of diesel soot with $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst from thermogravimetric analyses" *Applied Catalysis A: General* 342(1-2), 87-92 (2008).

Tuinstra F., Koenig J.L. "Raman spectrum of graphite" *Journal of Chemical Physics* 53, 1126-1130 (1970).

Vander Wal R.L., Tomasek A.J. "Soot oxidation: dependence upon initial nanostructure" *Combustion and Flame* 134 (1-2), 1-9 (2003).

Vander Wal R.L., Tomasek A.J. "Soot nanostructure: dependence upon synthesis conditions" *Combustion and Flame* 136, 129-140 (2004).

Vander Wal R.L., Yezerets A., Currier N.W., Kim D.H., Wang C.M. "HRTEM study of diesel soot collected from diesel particulate filters" *Carbon* 45(1), 70-77 (2007).

Vera-Agullo J., Martin-Gullon I., Varela H., Weisenberg M., Andrews R., Qian D. "Structural changes versus graphitization temperature for stacked-cup carbon nanofibers" Carbon 2007 Conference, Seattle, July 15-20, (2007).

Wang H., Frenklach M. "A detailed kinetic modelling study of aromatics formation in laminar premixed acetylene and ethylene flames" Combustion and Flame 10(1-2), 173-221 (1997).

Wang H., Weiner B., Frenklach M. "Theoretical study of reaction between phenylvinyleum ion and acetylene" Journal of Physical Chemistry 97(40), 10364-10371 (1993).

Weilmünster P., Séller A., Homann K.H. "Large molecules, radicals, ions, and small soot particles in fuel-rich hydrocarbon flames. Part I: positive ions of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in low-pressure premixed flames of acetylene and oxygen" Combustion and flame 116, 62-83 (1999).

Williams P.T. "Yield and composition of gases and oils/waxes from the feedstock recycling of waste plastic" en "Feedstock recycling and pyrolysis of waste plastics" Scheirs J. and Kaminsky W. (Ed.), (2006), Chichester.

Williams P.T., Williams E.A. "Interaction of plastics in mixed-plastics pyrolysis" Energy & Fuels 13(1), 188-196 (1999).

Williams P.T., Williams E.A. "Fluidized bed pyrolysis of low density polyethylene to produce petrochemical feedstock" Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 51(1-2), 107-126 (1999).

Wu F.Y., Cheng H.M. "Structure and thermal expansion of multi-walled carbon nanotubes before and after high temperature treatment" Journal of Physics D: Applied Physics 38(24), 4302-4307 (2005).

Xie J., Sharma P.K., Varadan V.V., Varadan V.K., Pradhan B.K., Eser S. "Thermal, Raman and surface area studies of microcoiled carbon fiber synthesized by CVD microwave system" *Materials Chemistry and Physics* 76(3), 217-223 (2002).

Yezerets A., Currier N.W., Kim D.H., Eadler H.A., Epling W.S., Peden C.H.F. "Differential kinetic analysis of diesel particulate matter (soot) oxidation by oxygen using a step-response technique" *Applied Catalysis, B: Environmental* 61(1-2), 120-129 (2005).

Yoshida A., Kaburagi Y., Hishiyama Y. "Full width at half maximum intensity of the G band in the first order Raman spectrum of carbon material as a parameter for graphitization" *Carbon* 44(11), 2333-2335 (2006).

11. ANEXOS

ANEXO I. PERFILES DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE LOS SÓLIDOS CARBONOSOS.

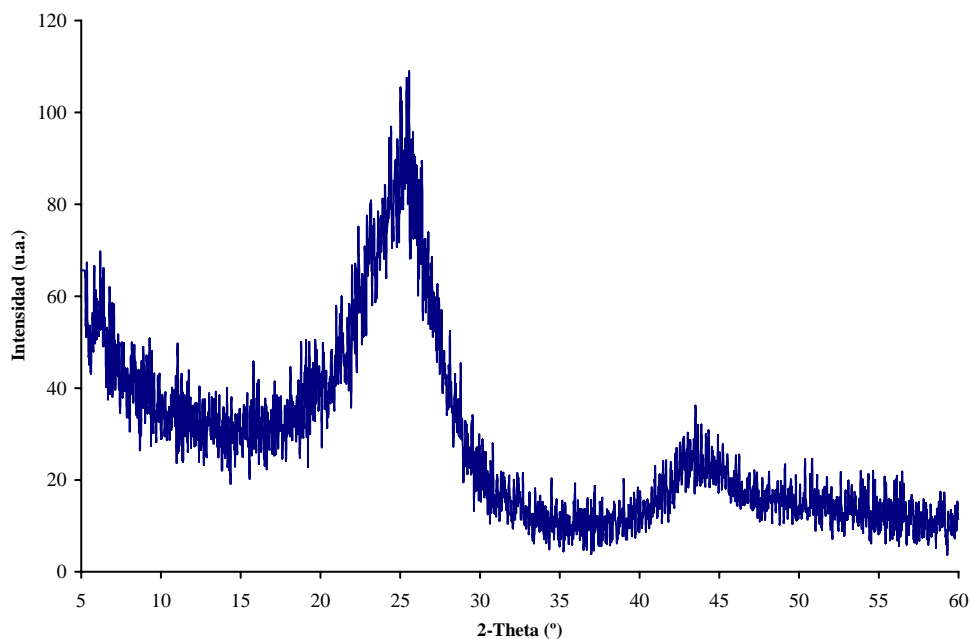


Figura I.1 Perfil de difracción de rayos X del sólido carbonoso PE1

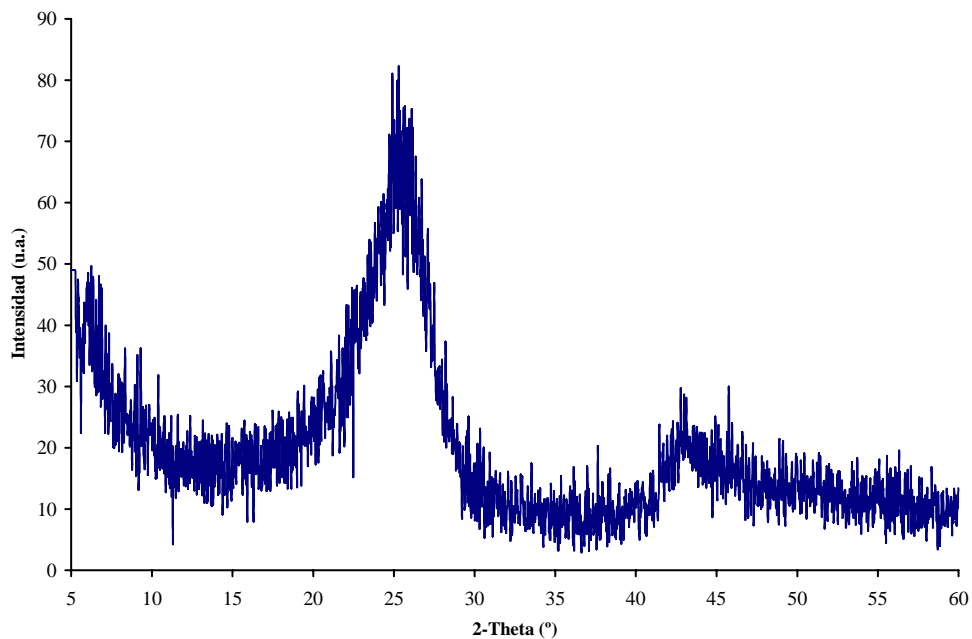


Figura I.2 Perfil de difracción de rayos X del sólido carbonoso PE2

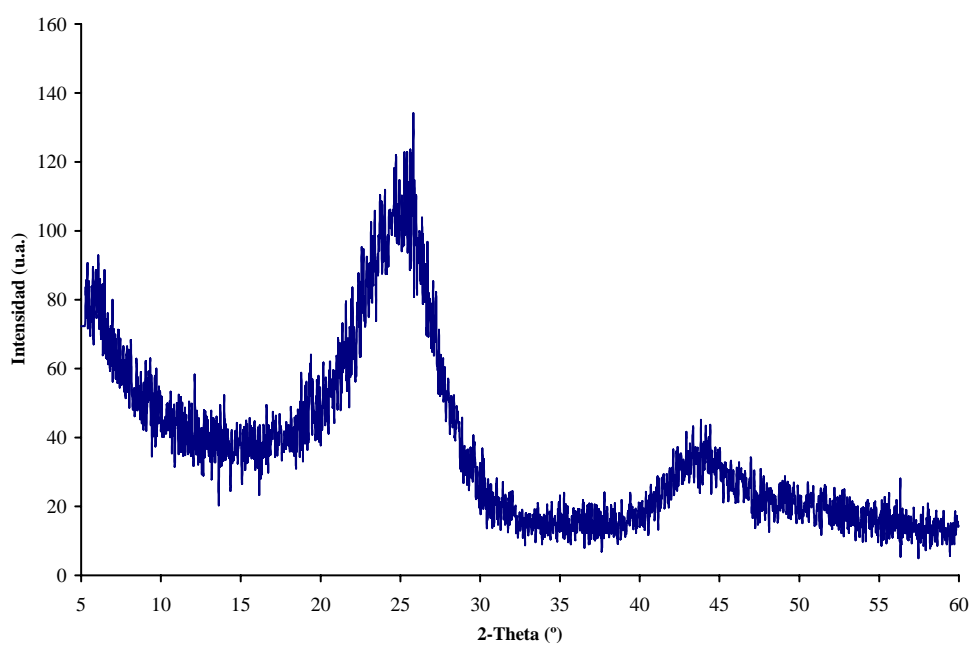


Figura I.3 Perfil de difracción de rayos X del sólido carbonoso PE3

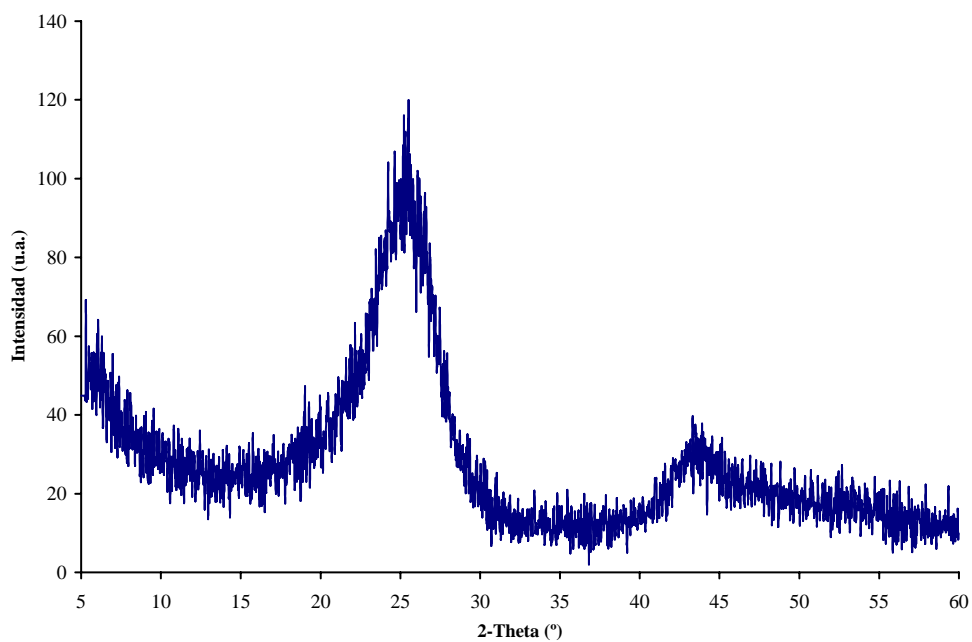


Figura I.4 Perfil de difracción de rayos X del sólido carbonoso PE4

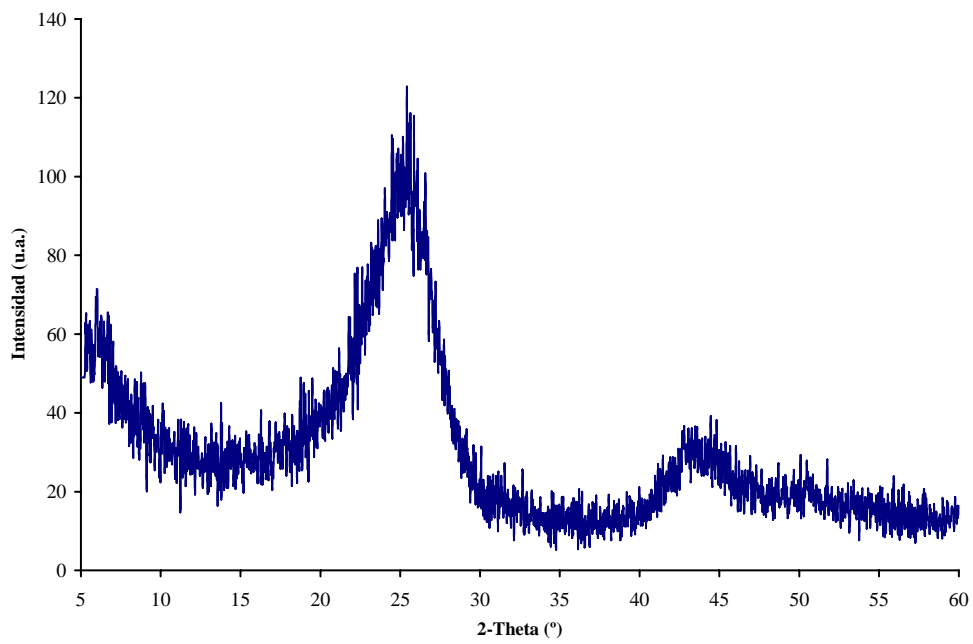


Figura I.5 Perfil de difracción de rayos X del sólido carbonoso PE5

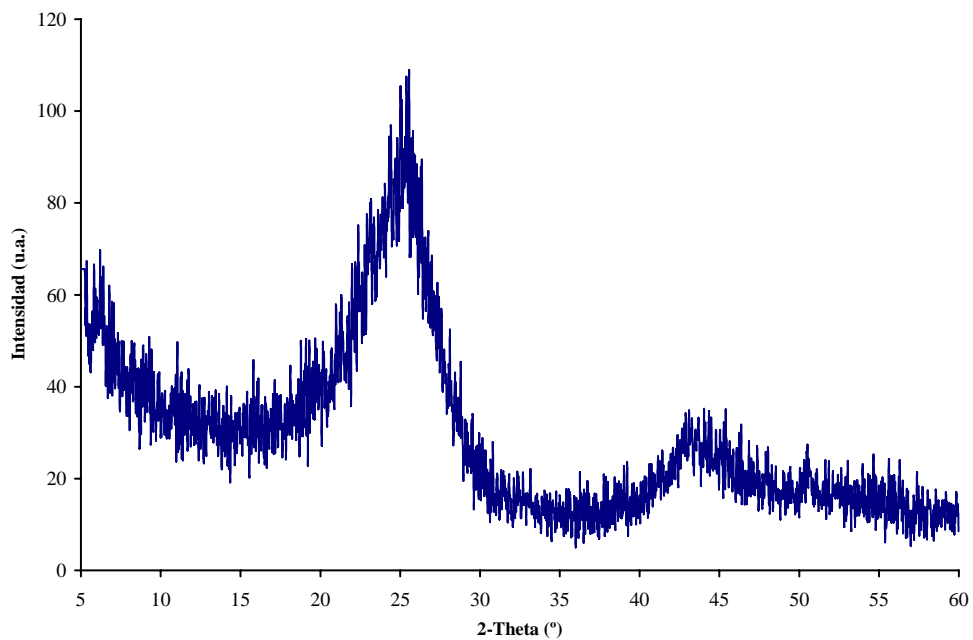


Figura I.6 Perfil de difracción de rayos X del sólido carbonoso PE6

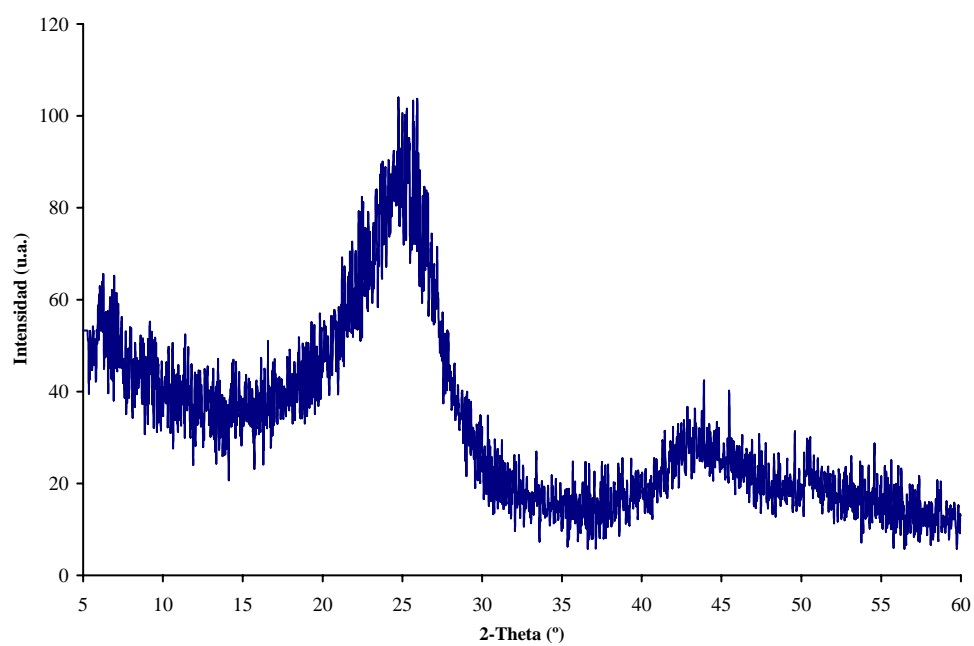


Figura I.7 Perfil de difracción de rayos X del sólido carbonoso PE7

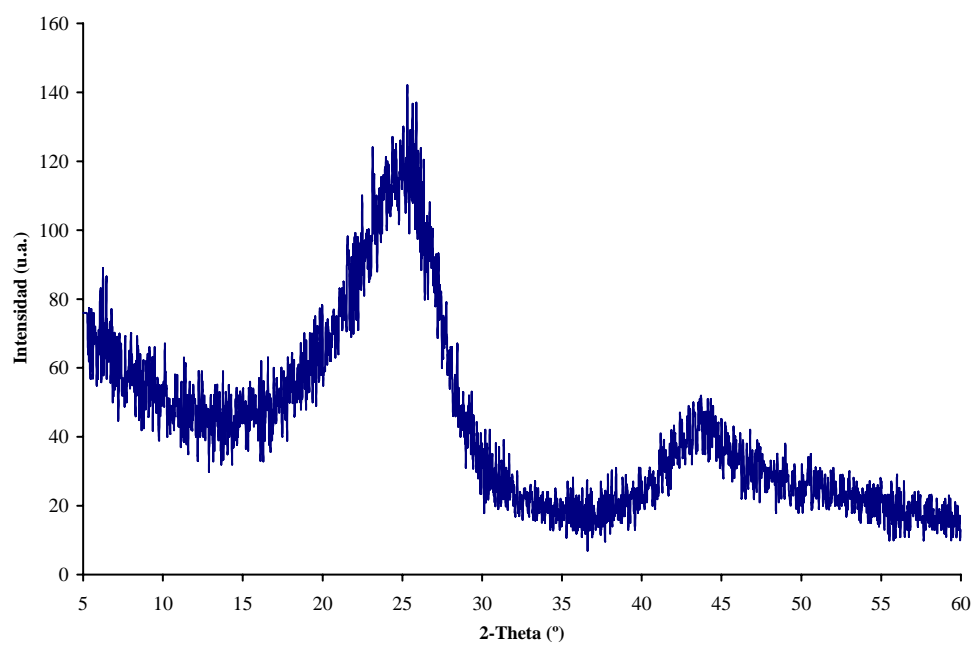


Figura I.8 Perfil de difracción de rayos X del sólido carbonoso PE8

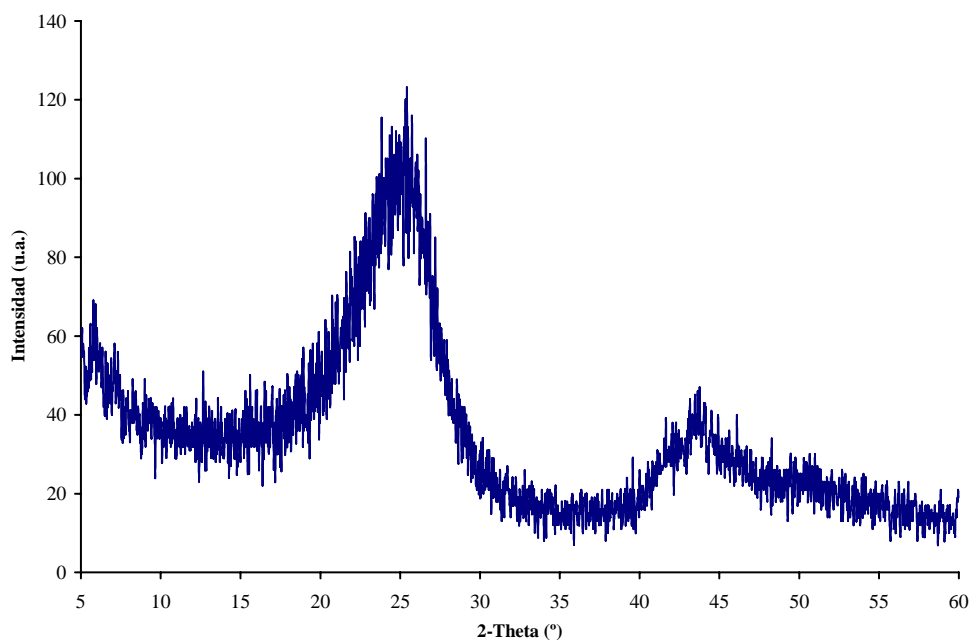


Figura I.9 Perfil de difracción de rayos X del sólido carbonoso PE9

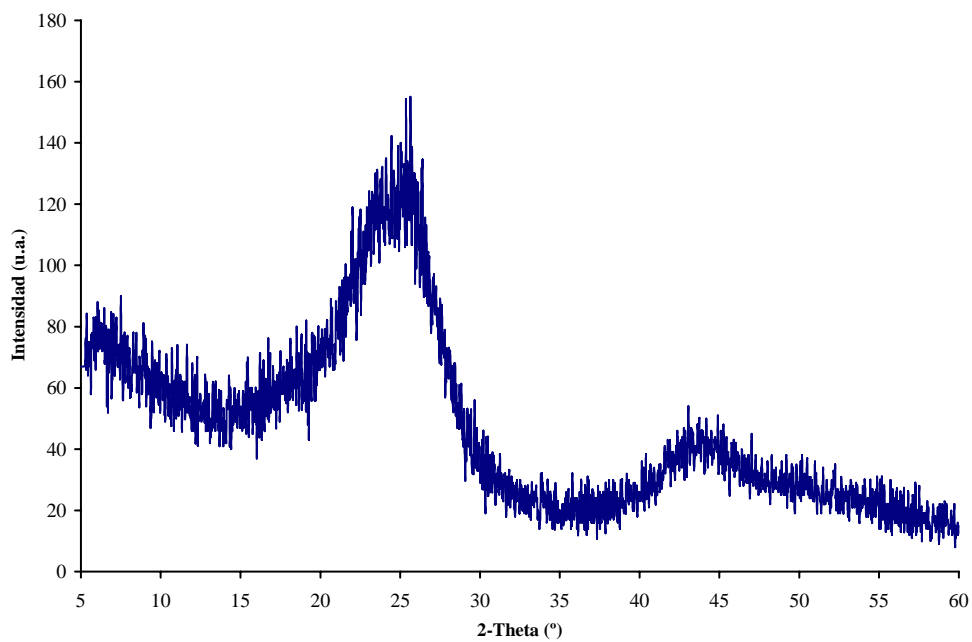


Figura I.10 Perfil de difracción de rayos X del sólido carbonoso PE10

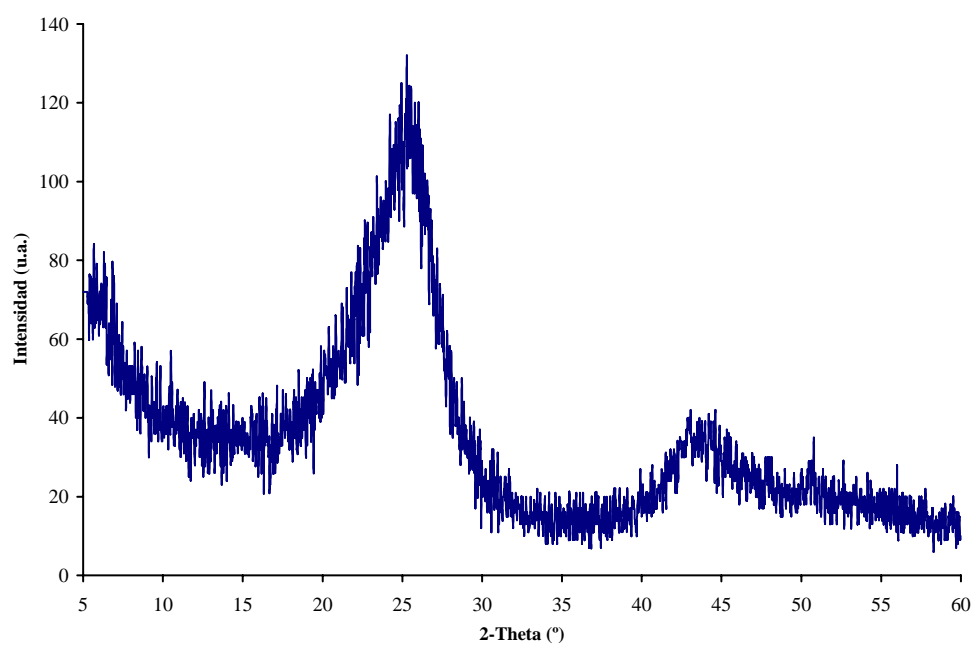


Figura I.11 Perfil de difracción de rayos X del sólido carbonoso PE11

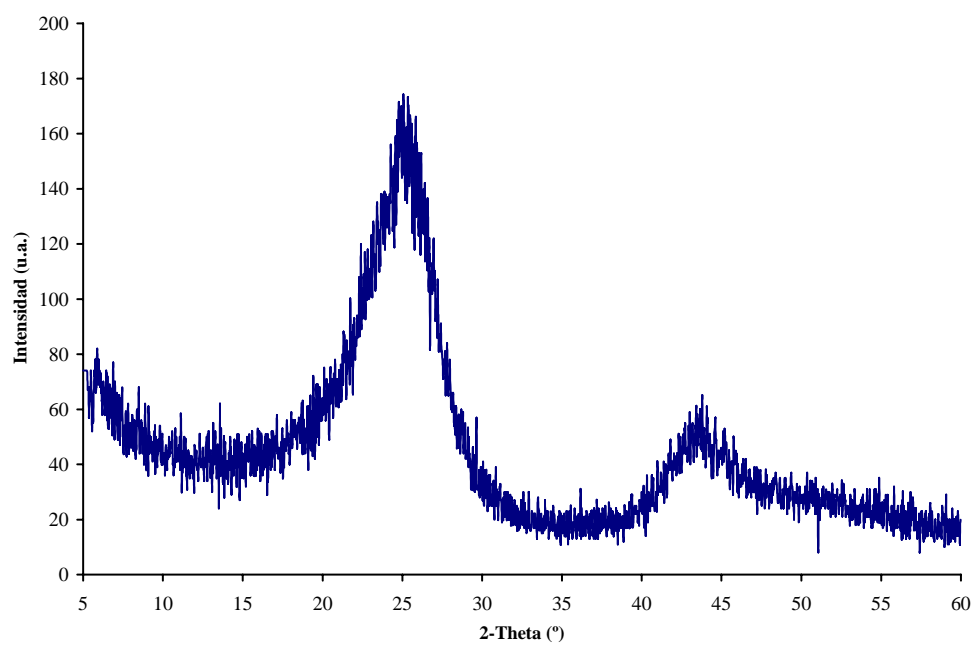


Figura I.12 Perfil de difracción de rayos X del sólido carbonoso PE12

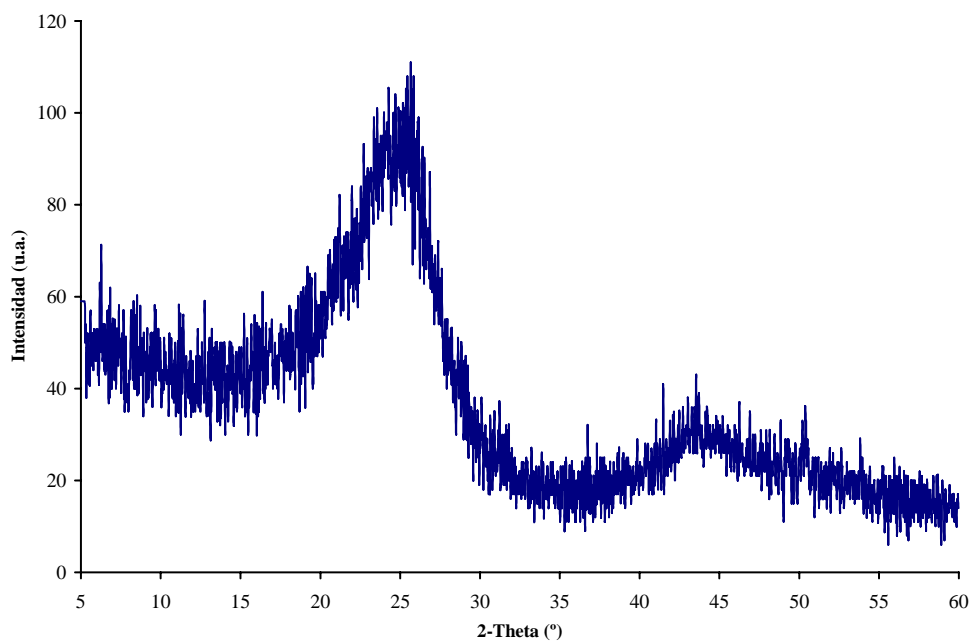


Figura I.13 Perfil de difracción de rayos X del sólido carbonoso PE13

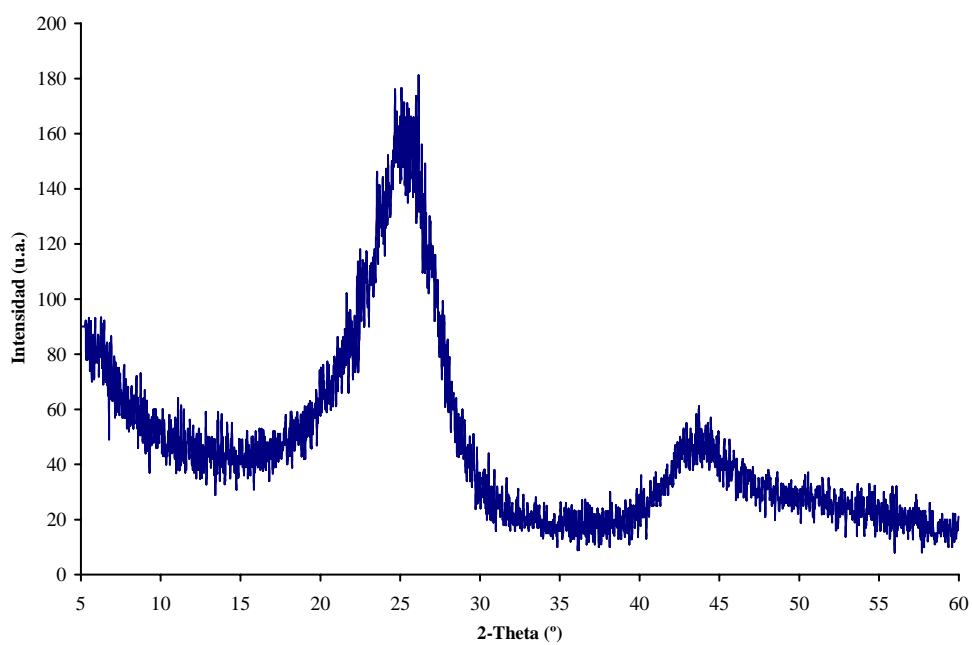


Figura I.14 Perfil de difracción de rayos X del sólido carbonoso PE14

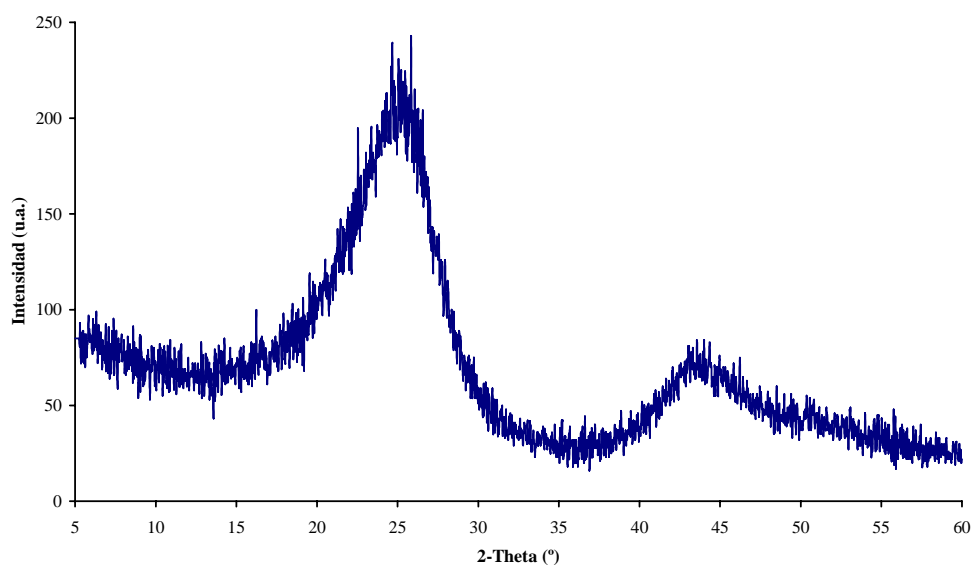


Figura I.15 Perfil de difracción de rayos X del sólido carbonoso PE15

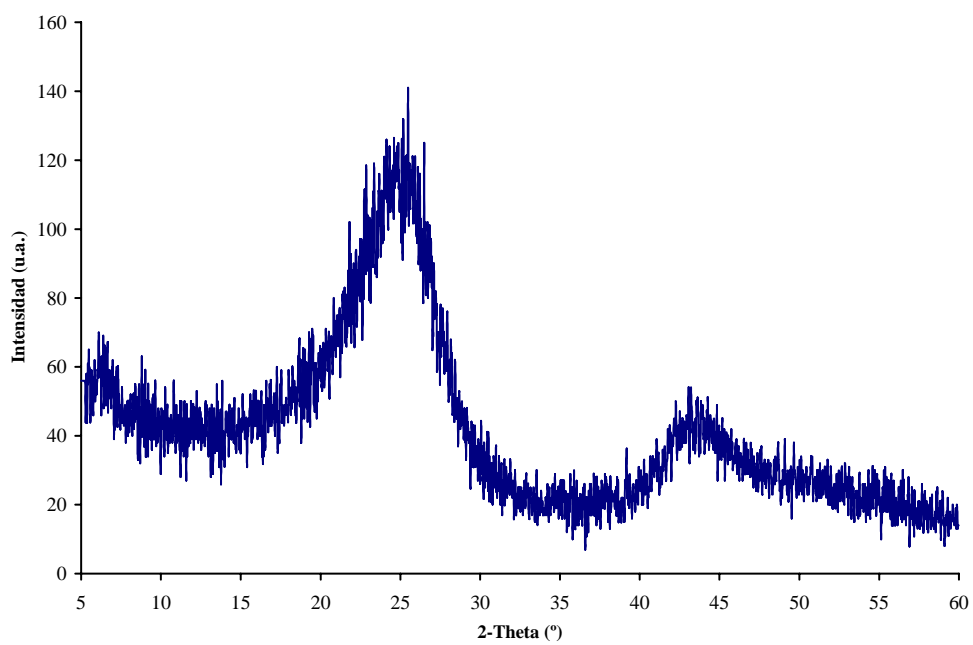


Figura I.16 Perfil de difracción de rayos X del sólido carbonoso PE16

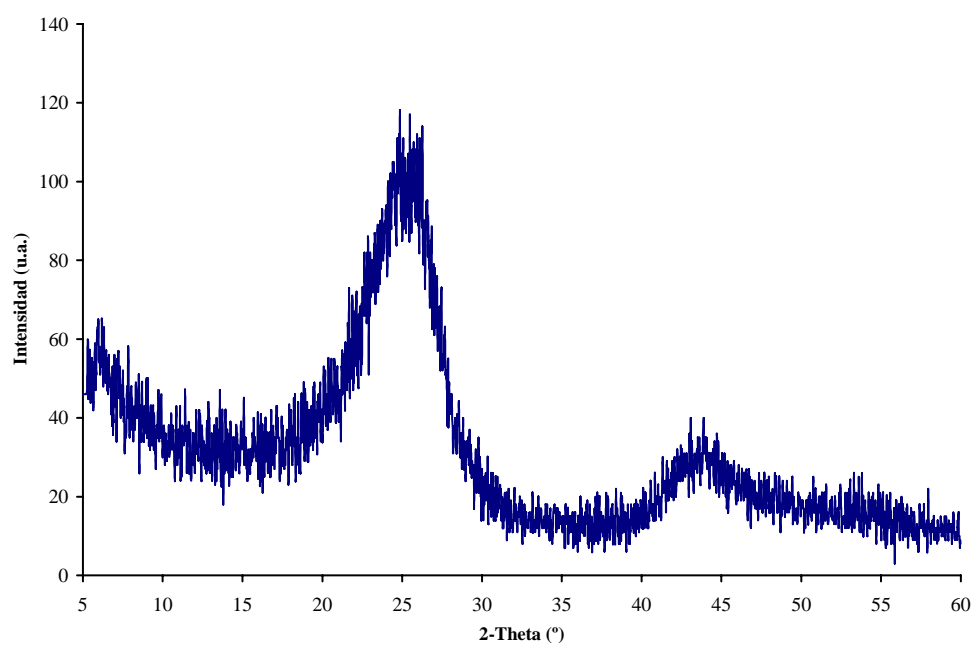


Figura I.17 Perfil de difracción de rayos X del sólido carbonoso PE17

ANEXO II. PERFILES DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE SÓLIDOS CARBONOSOS TRATADOS A ALTA TEMPERATURA.

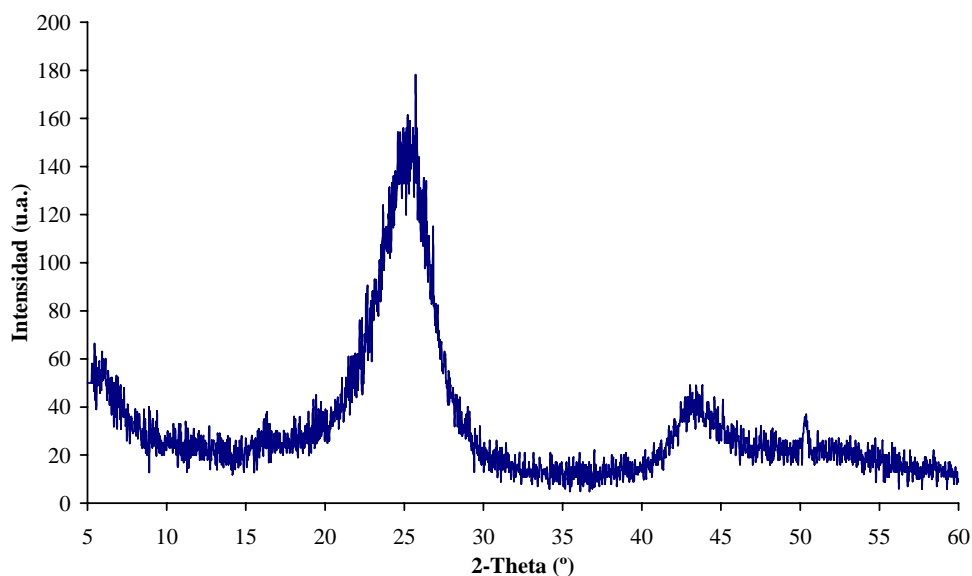


Figura II.1 Perfil de difracción de rayos X del sólido carbonoso PE9_1300

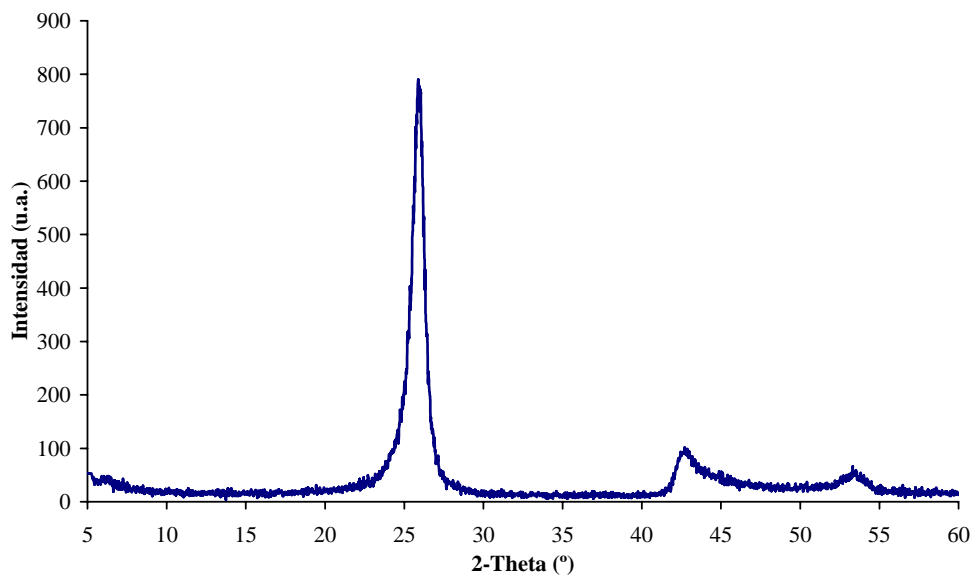


Figura II.2 Perfil de difracción de rayos X del sólido carbonoso PE9_2000

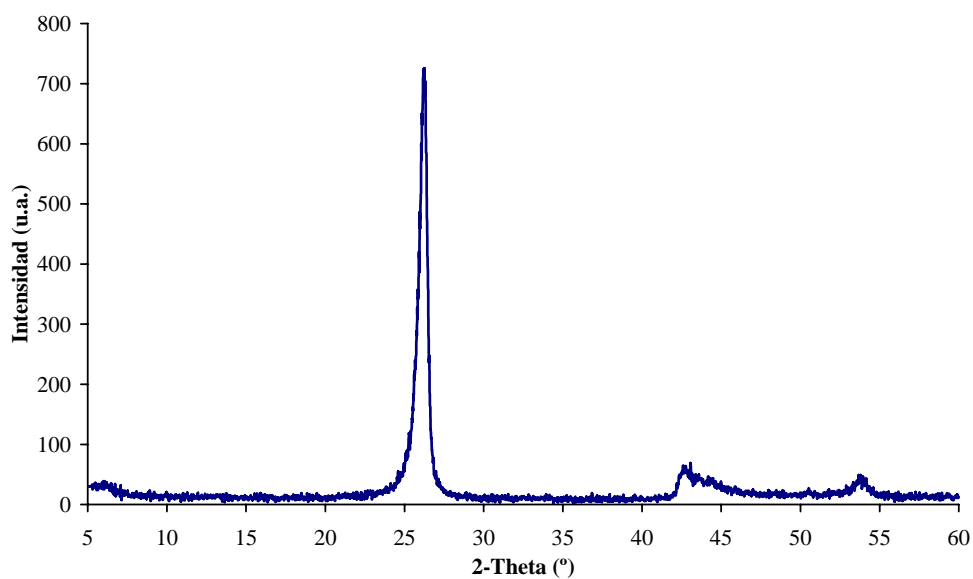


Figura II.3 Perfil de difracción de rayos X del sólido carbonoso PE9_2300

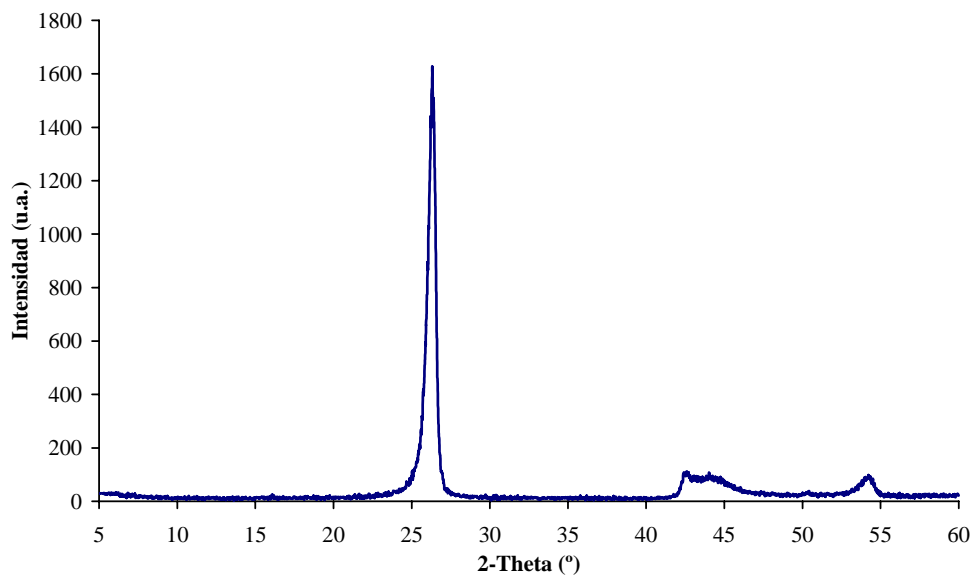


Figura II.4 Perfil de difracción de rayos X del sólido carbonoso PE9_2600

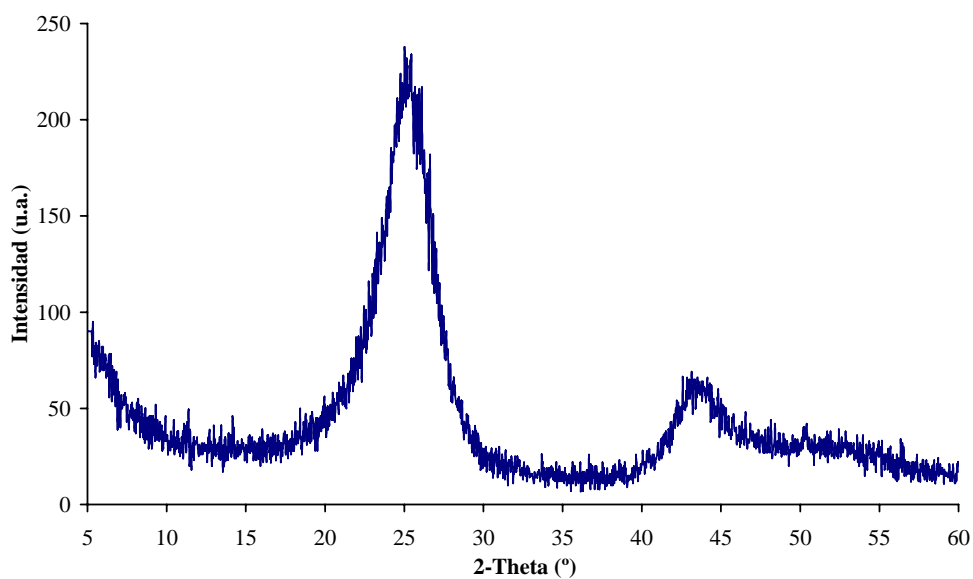


Figura II.5 Perfil de difracción de rayos X del sólido carbonoso PE12_1300

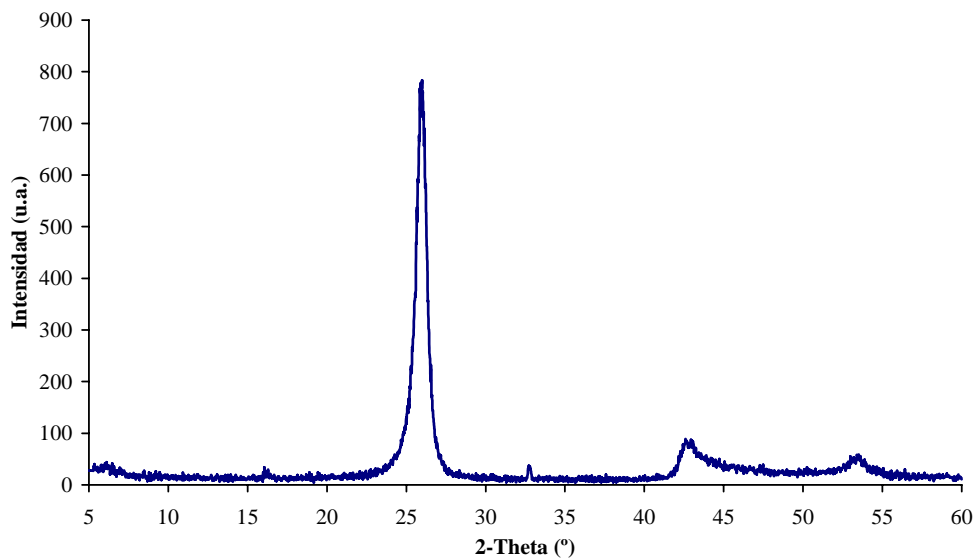


Figura II.6 Perfil de difracción de rayos X del sólido carbonoso PE12_2000

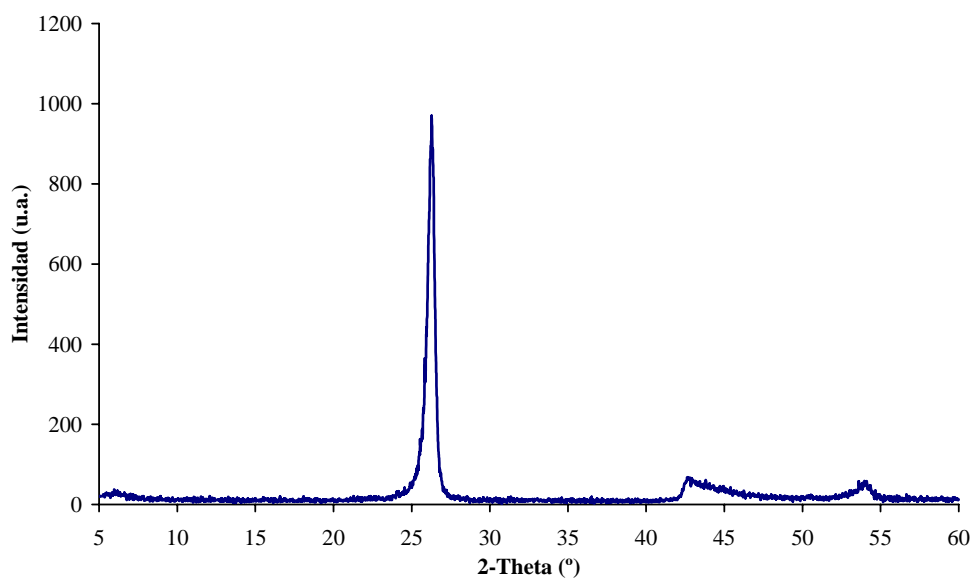


Figura II.7 Perfil de difracción de rayos X del sólido carbonoso PE12_2300

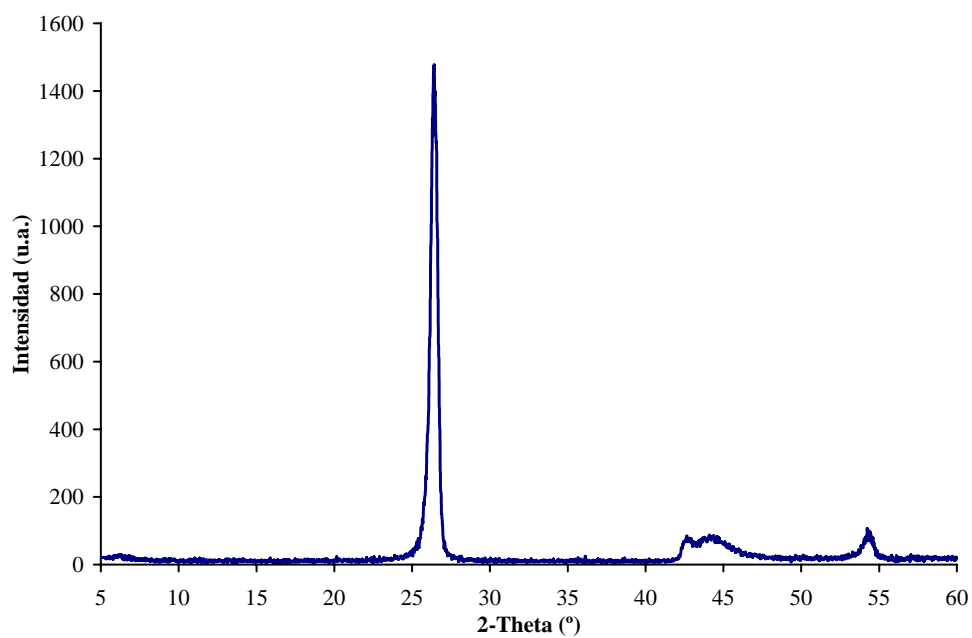


Figura II.8 Perfil de difracción de rayos X del sólido carbonoso PE12_2600

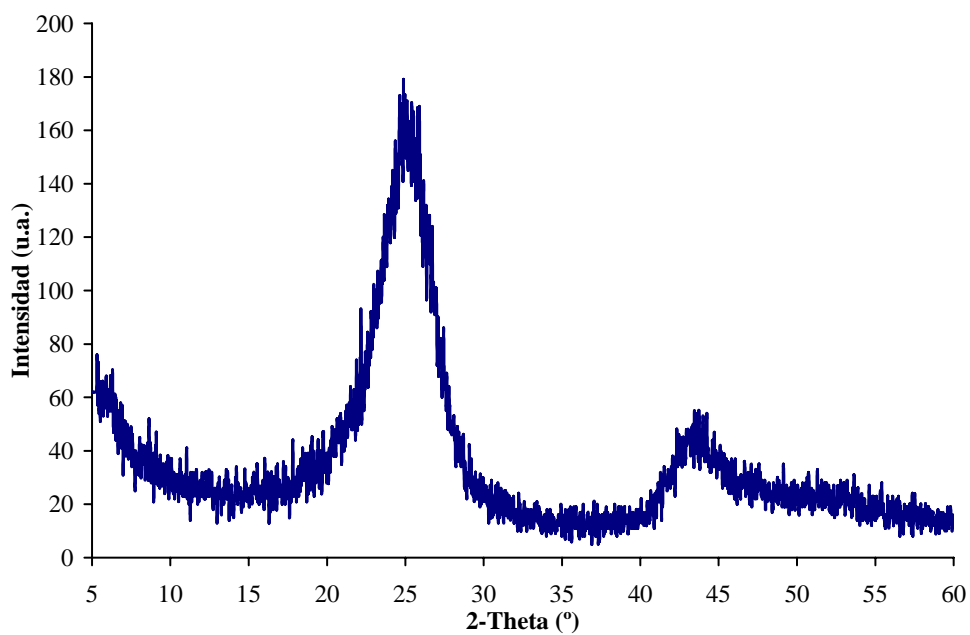


Figura II.9 Perfil de difracción de rayos X del sólido carbonoso PE13_1300

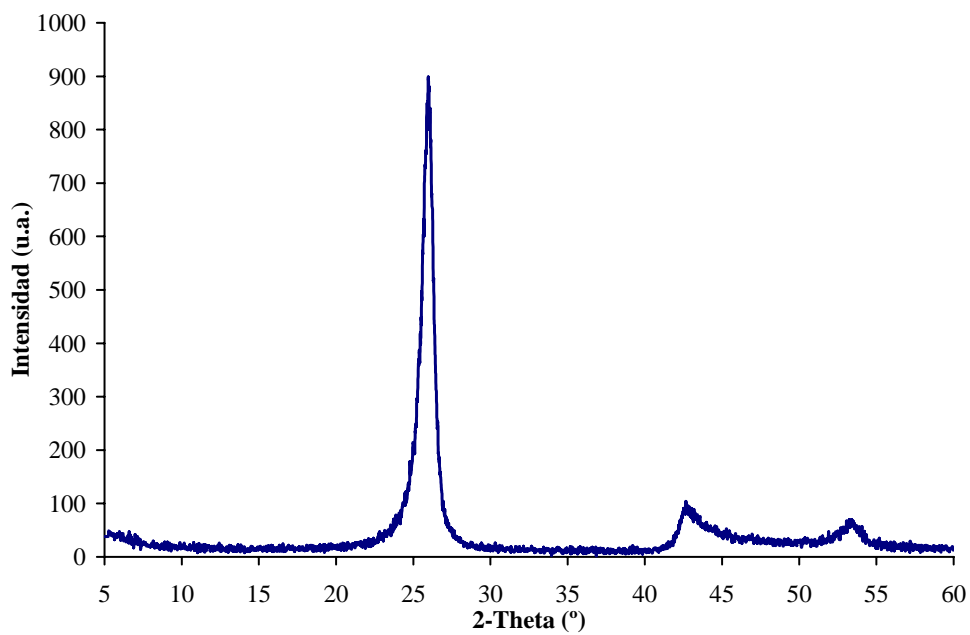


Figura II.10 Perfil de difracción de rayos X del sólido carbonoso PE13_2000

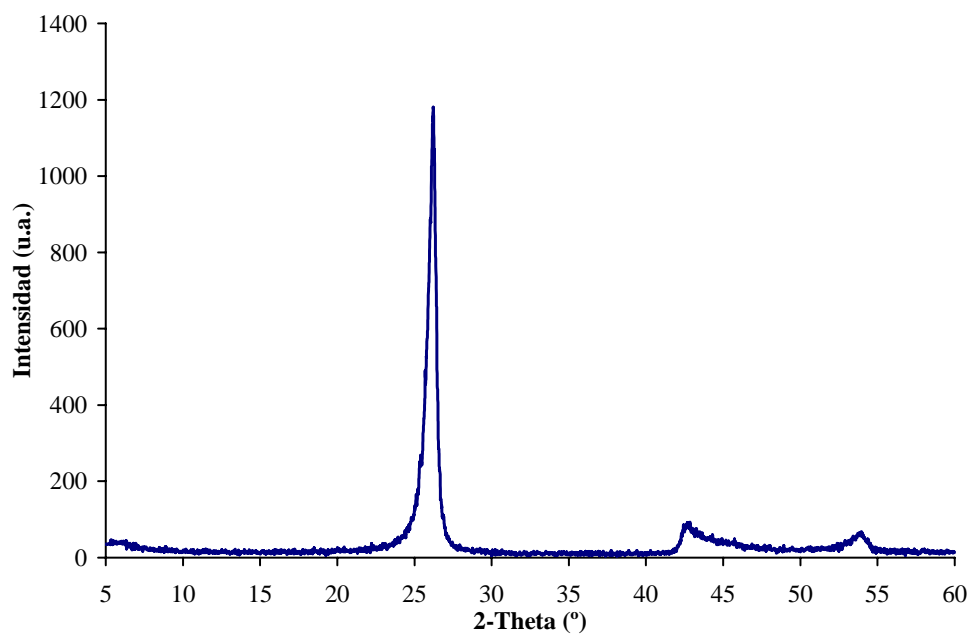


Figura II.11 Perfil de difracción de rayos X del sólido carbonoso PE13_2300

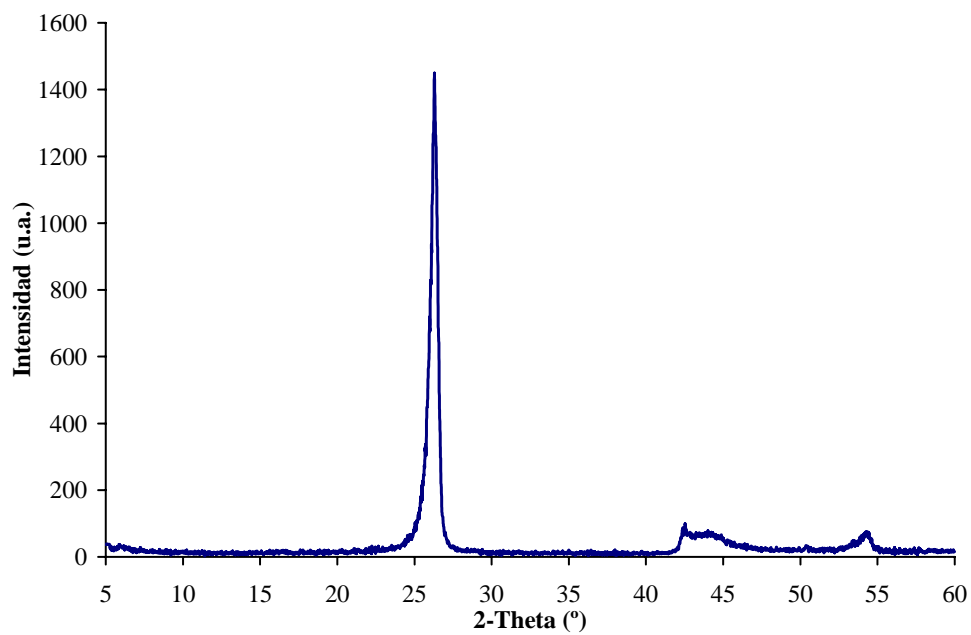


Figura II.12 Perfil de difracción de rayos X del sólido carbonoso PE13_2600

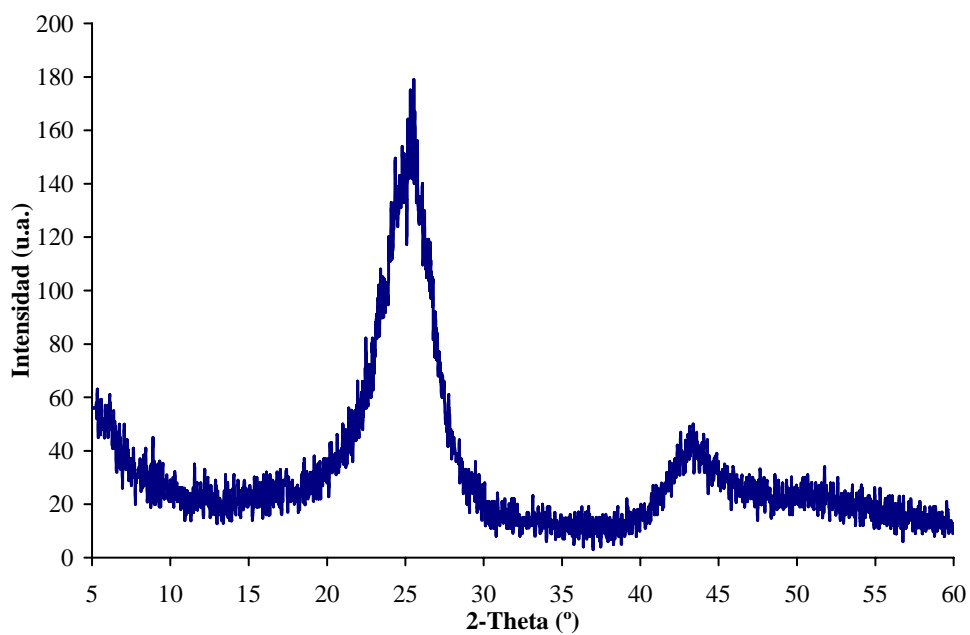


Figura II.13 Perfil de difracción de rayos X del sólido carbonoso PE14_1300

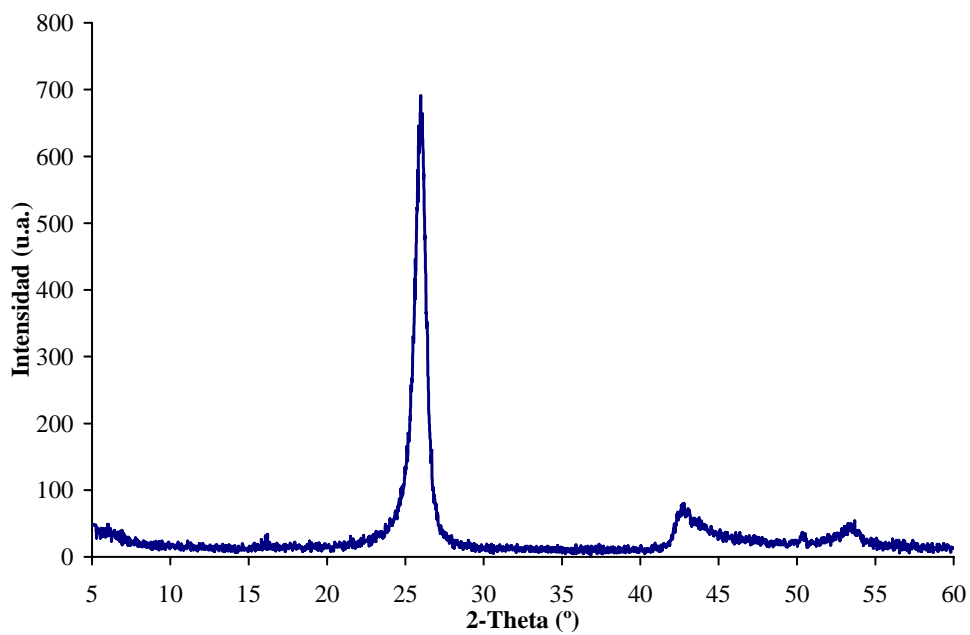


Figura II.14 Perfil de difracción de rayos X del sólido carbonoso PE14_2000

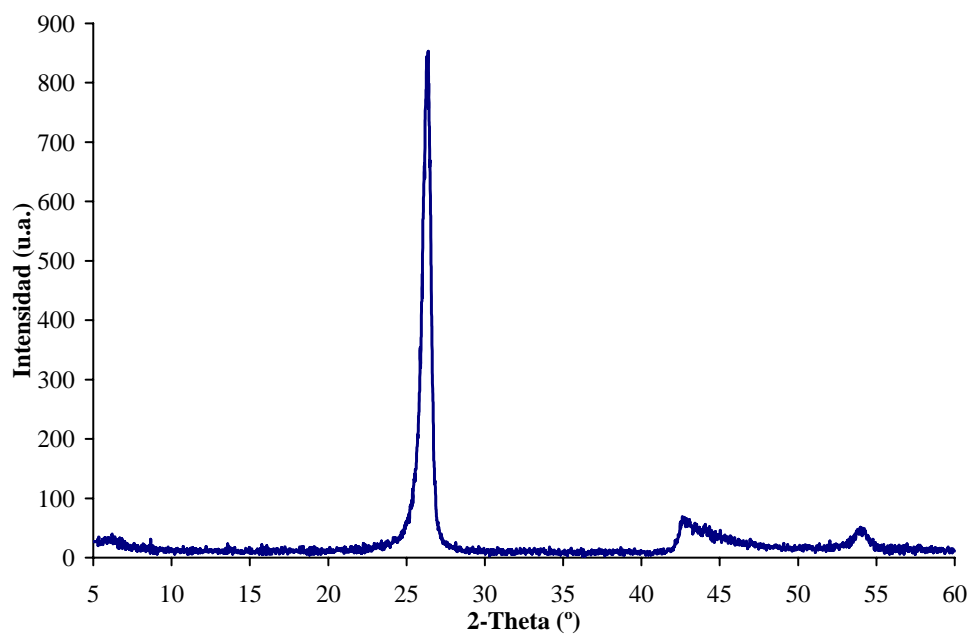


Figura II.15 Perfil de difracción de rayos X del sólido carbonoso PE14_2300

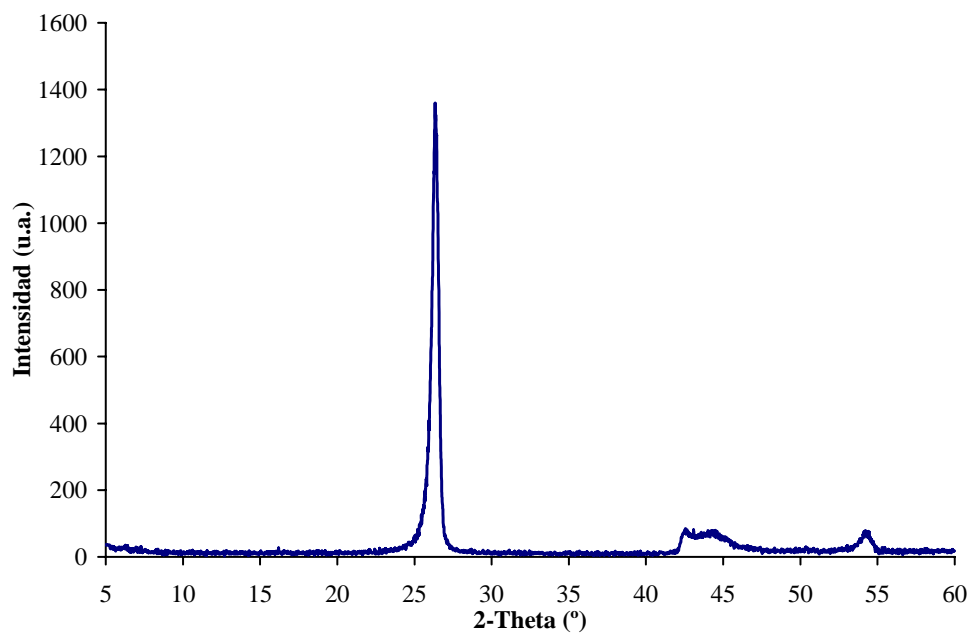


Figura II.16 Perfil de difracción de rayos X del sólido carbonoso PE14_2600

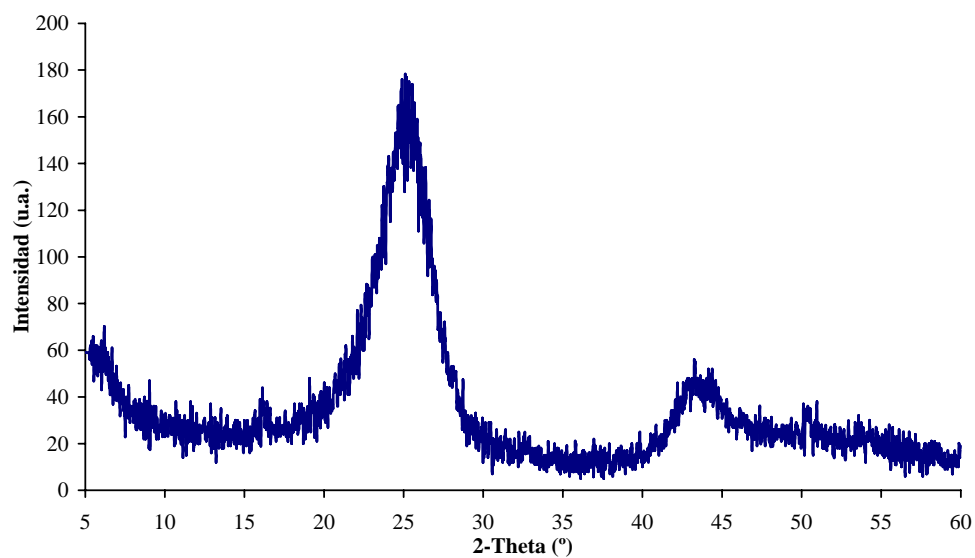


Figura II.17 Perfil de difracción de rayos X del sólido carbonoso PE15_1300

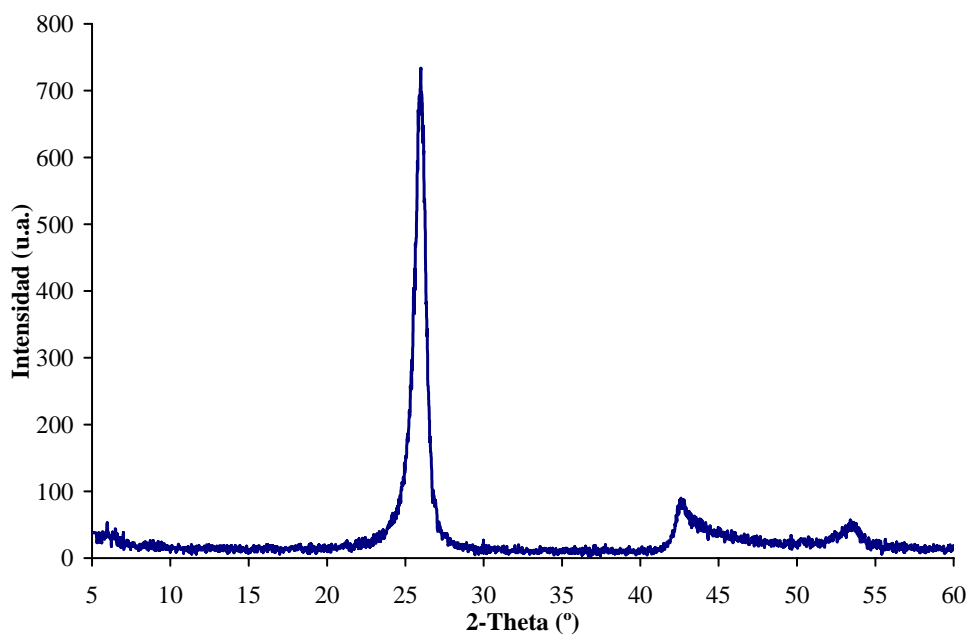


Figura II.18 Perfil de difracción de rayos X del sólido carbonoso PE15_2000

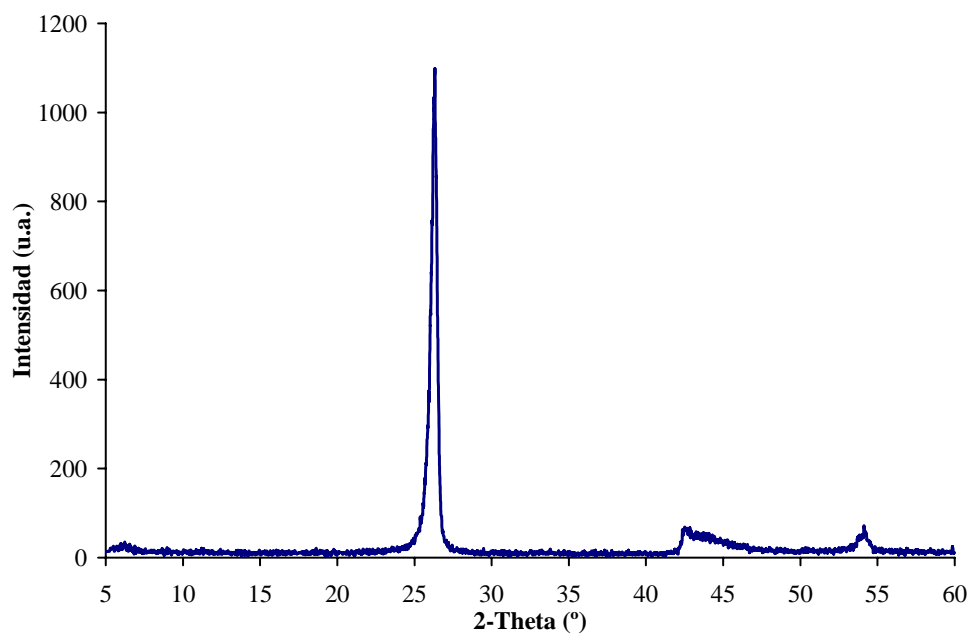


Figura II.19 Perfil de difracción de rayos X del sólido carbonoso PE15_2300

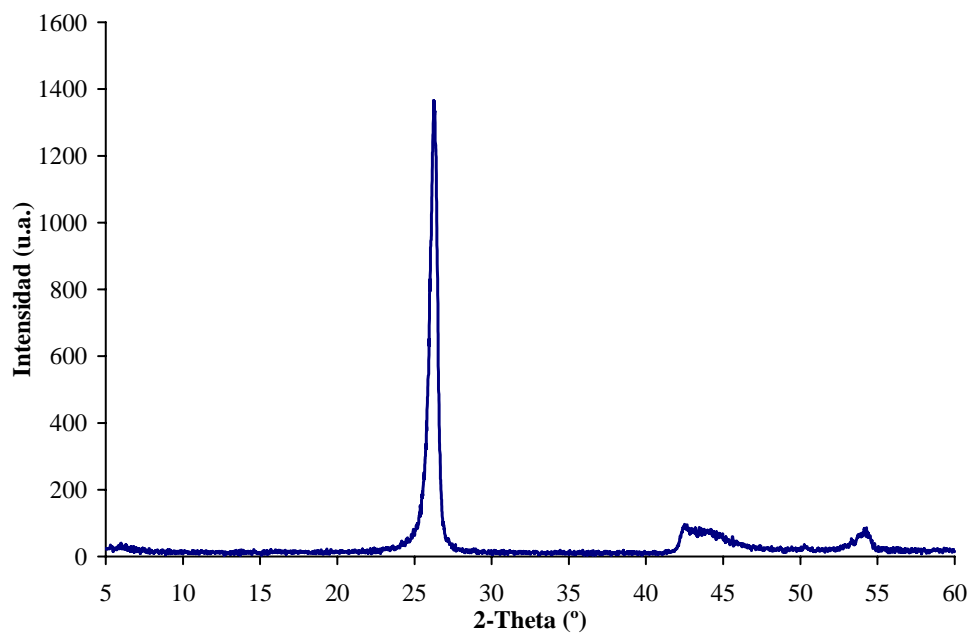


Figura II.20 Perfil de difracción de rayos X del sólido carbonoso PE15_2600

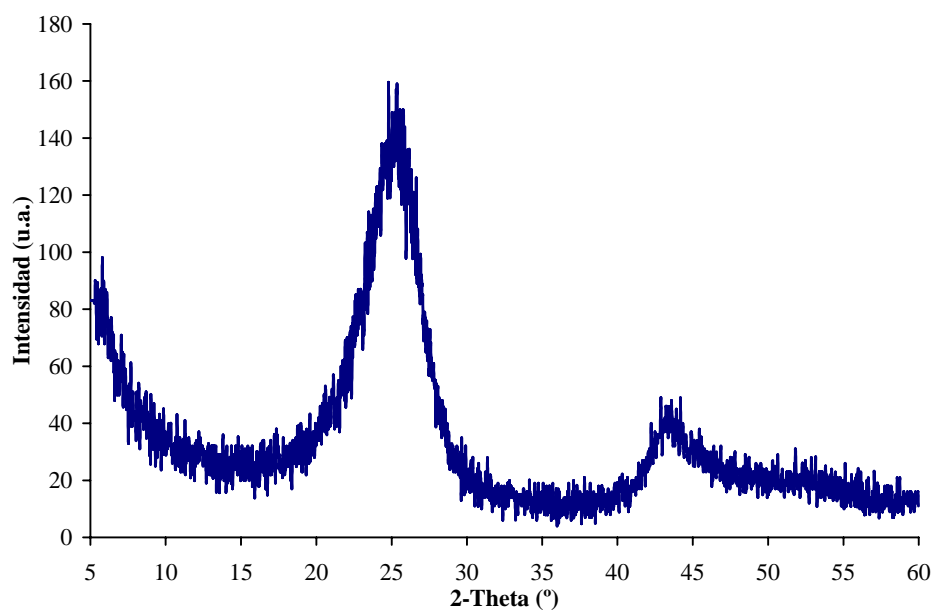


Figura II.21 Perfil de difracción de rayos X del sólido carbonoso PE16_1300

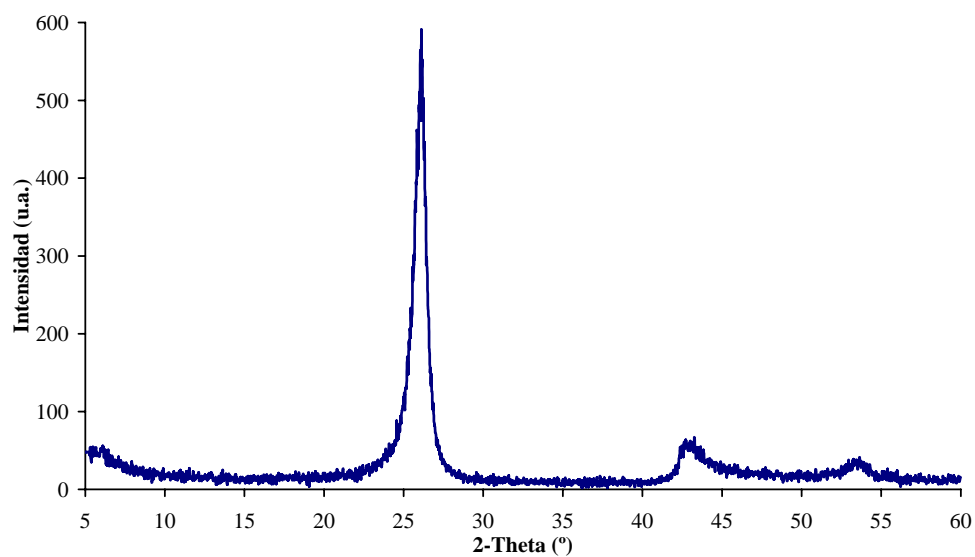


Figura II.22 Perfil de difracción de rayos X del sólido carbonoso PE16_2000

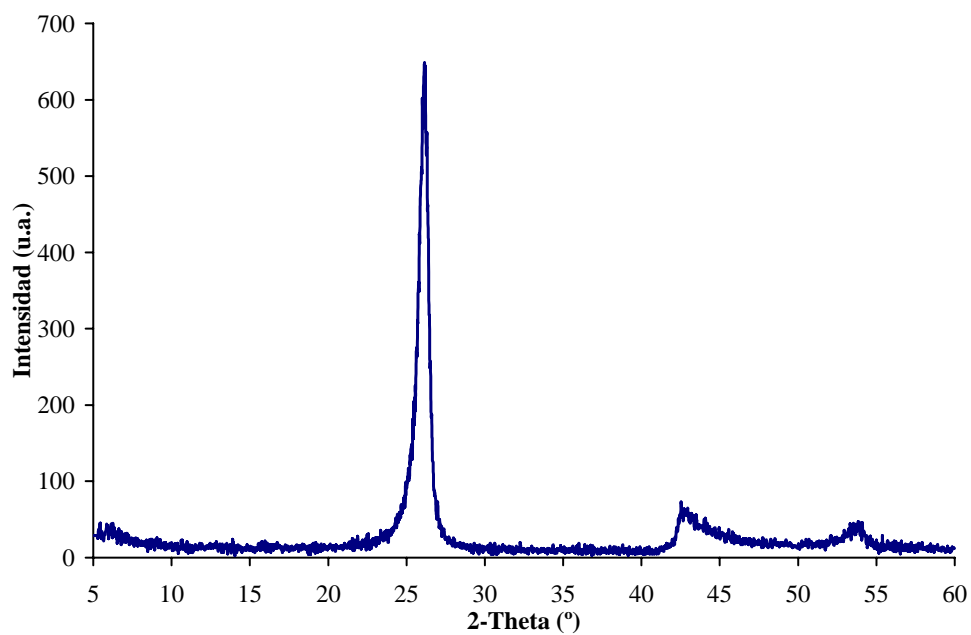


Figura II.23 Perfil de difracción de rayos X del sólido carbonoso PE16_2300

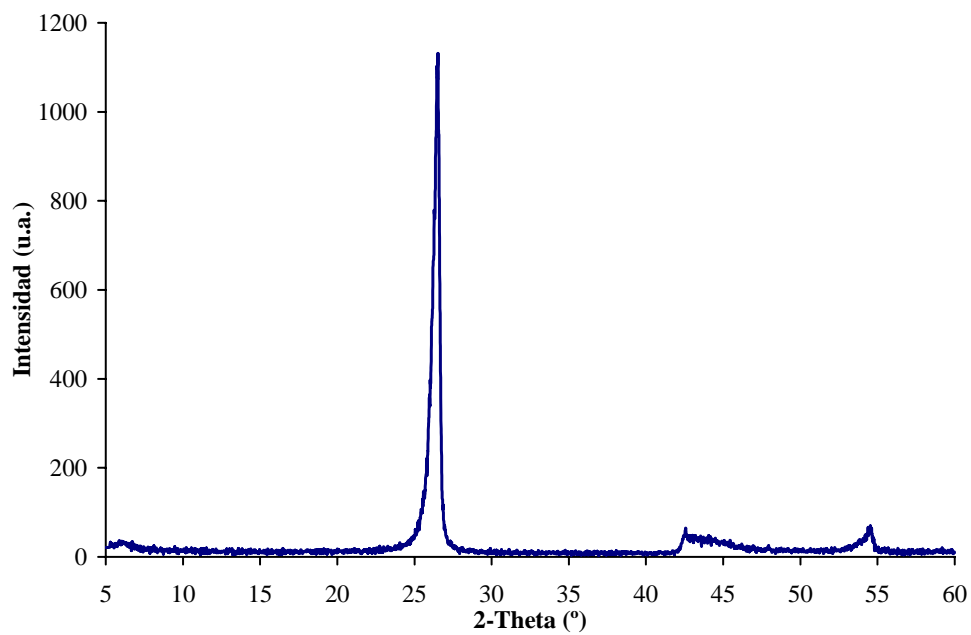


Figura II.24 Perfil de difracción de rayos X del sólido carbonoso PE16_2600

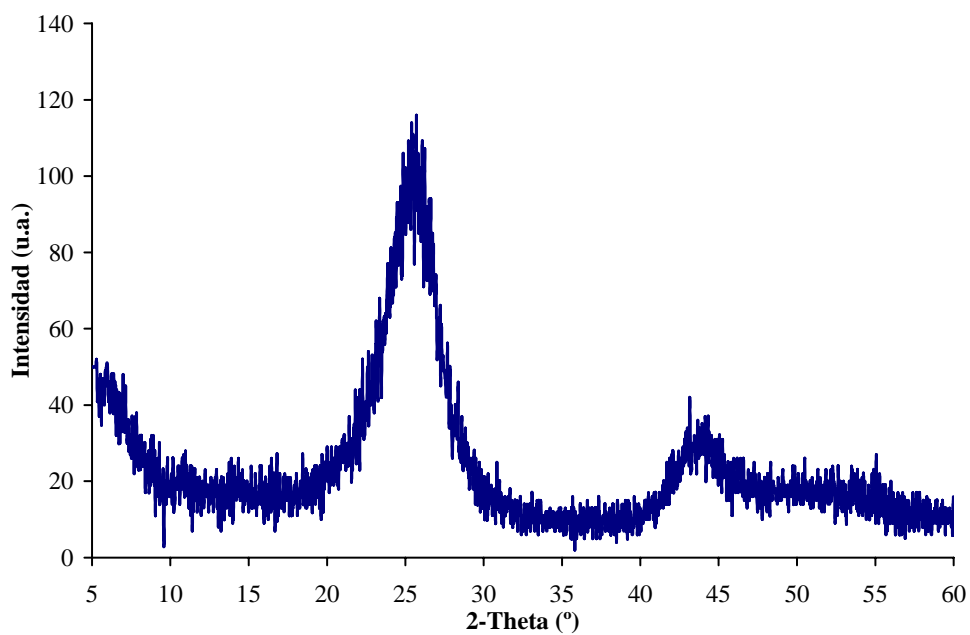


Figura II.25 Perfil de difracción de rayos X del sólido carbonoso PE17_1300

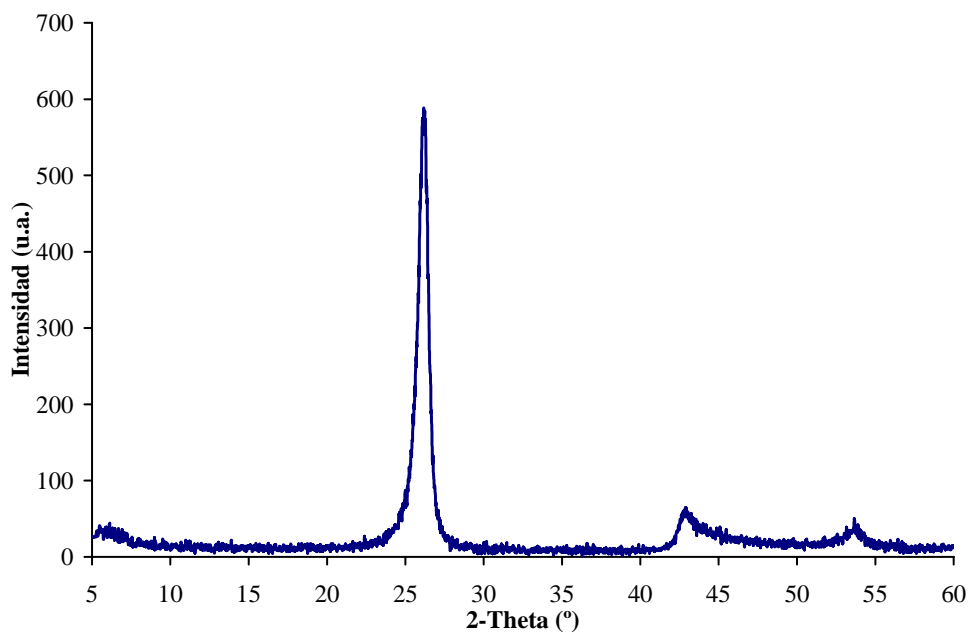


Figura II.26 Perfil de difracción de rayos X del sólido carbonoso PE17_2000

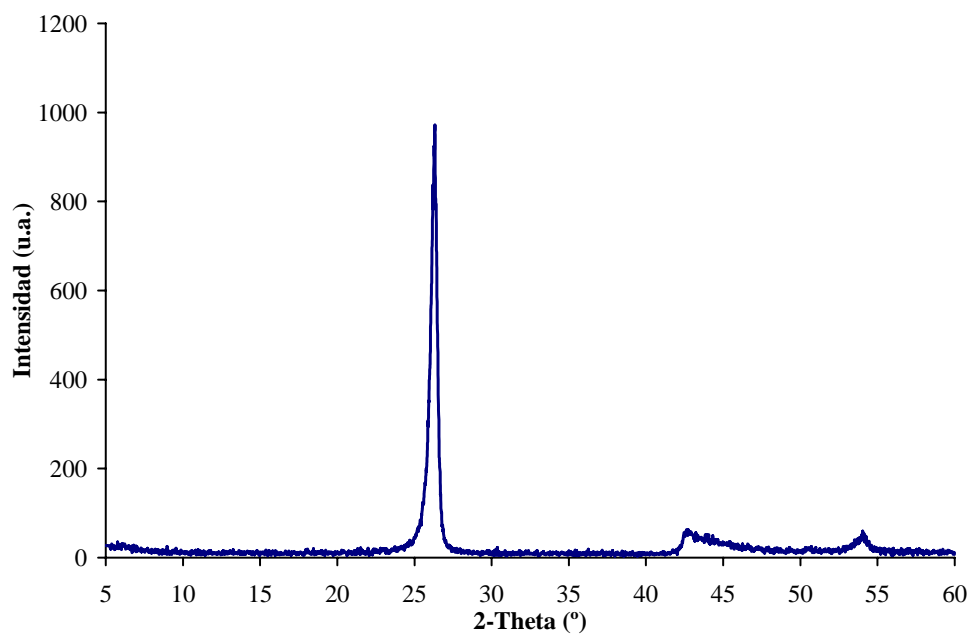


Figura II.27 Perfil de difracción de rayos X del sólido carbonoso PE17_2300

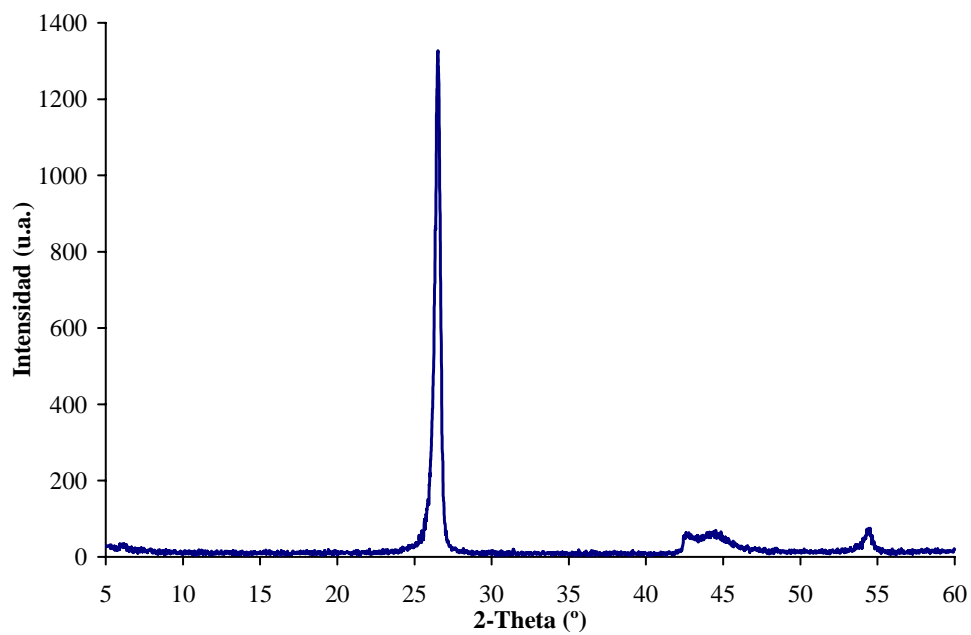


Figura II.28 Perfil de difracción de rayos X del sólido carbonoso PE17_2600

ANEXO III. ESPECTROS RAMAN DE LOS SÓLIDOS CARBONOSOS

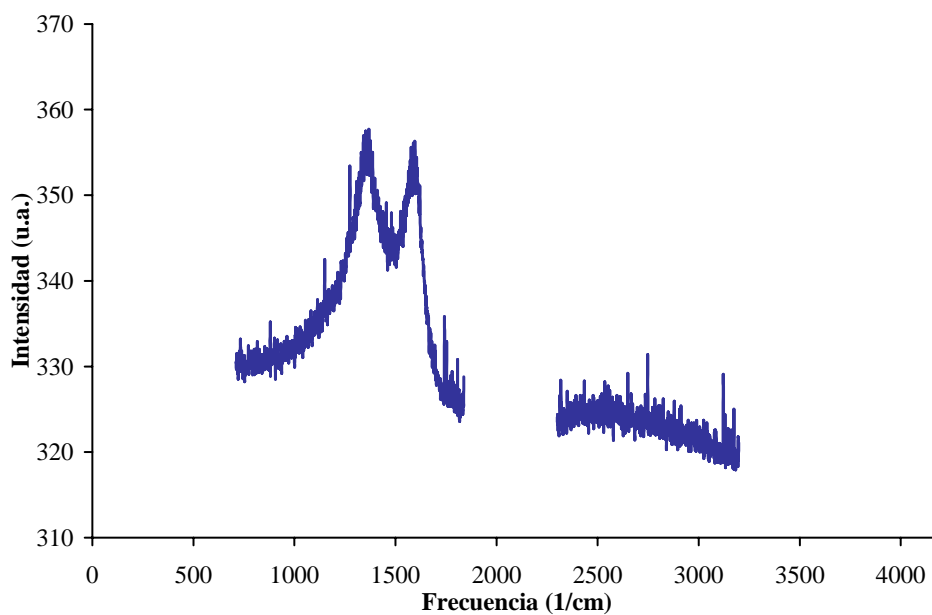


Figura III.1 Espectro Raman del sólido carbonoso PE1

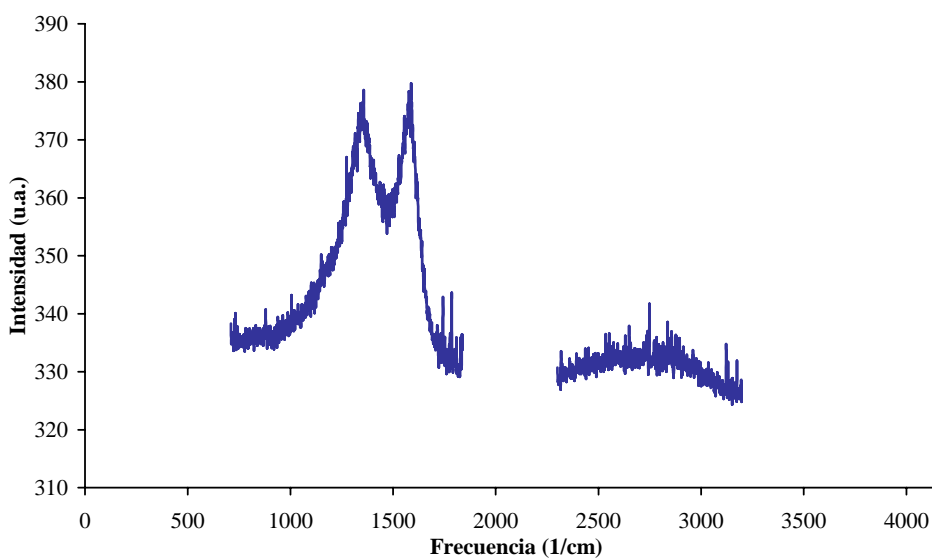


Figura III.2 Espectro Raman del sólido carbonoso PE2

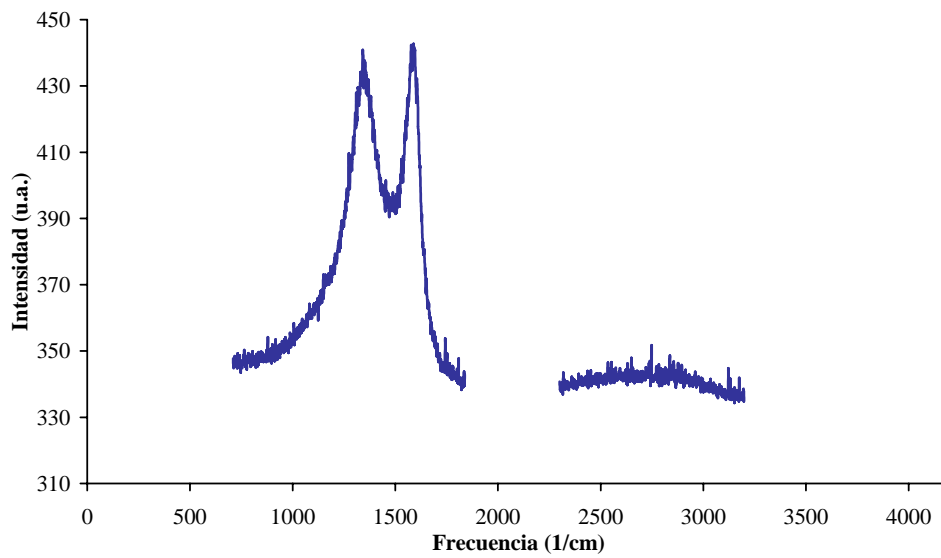


Figura III.3 Espectro Raman del sólido carbonoso PE3

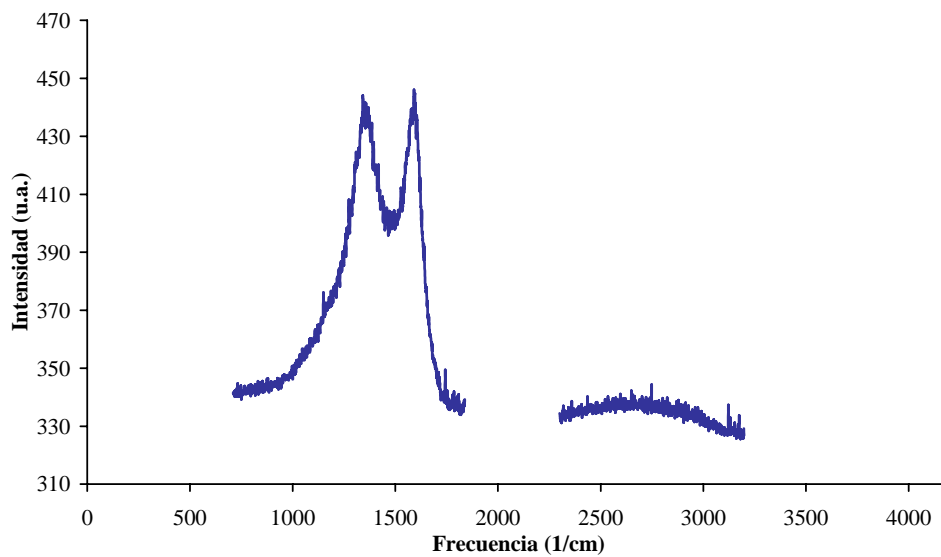


Figura III.4 Espectro Raman del sólido carbonoso PE4

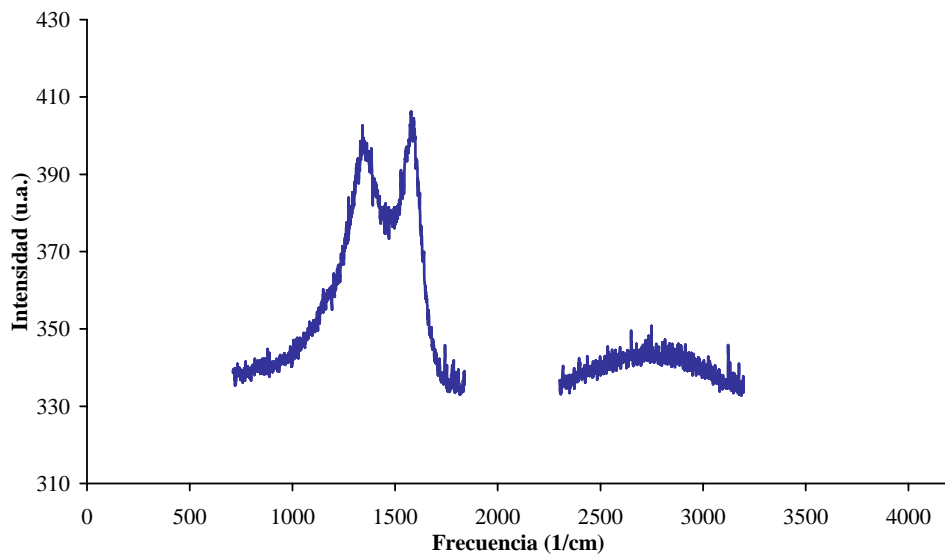


Figura III.5 Espectro Raman del sólido carbonoso PE5

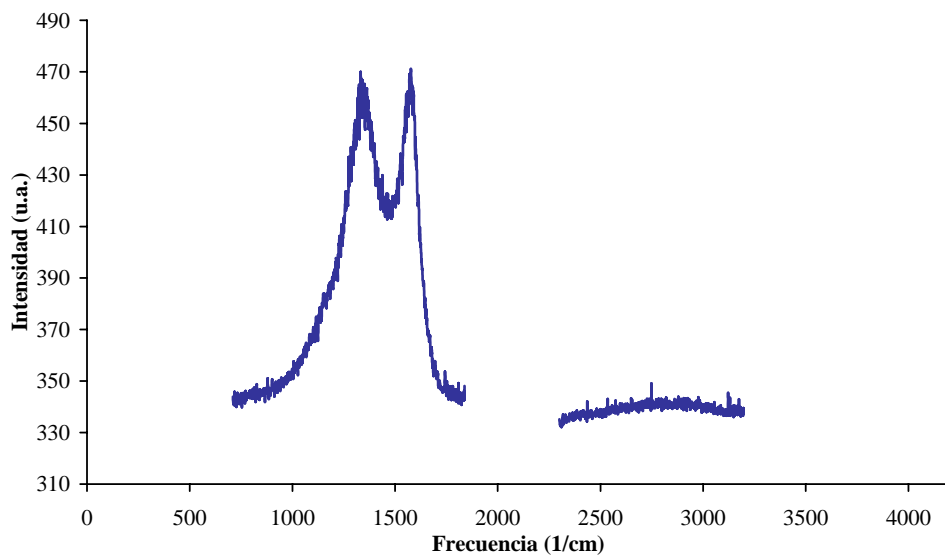


Figura III.6 Espectro Raman del sólido carbonoso PE6

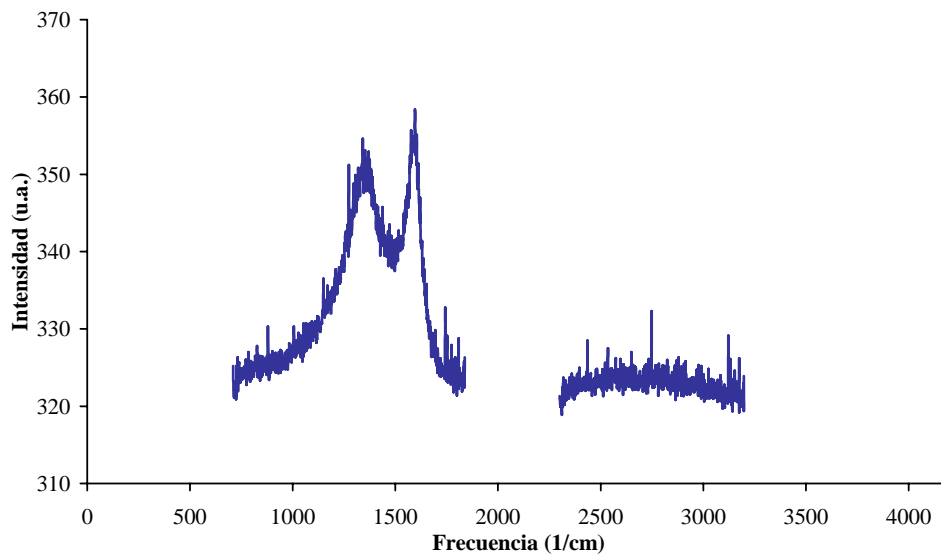


Figura III.7 Espectro Raman del sólido carbonoso PE7

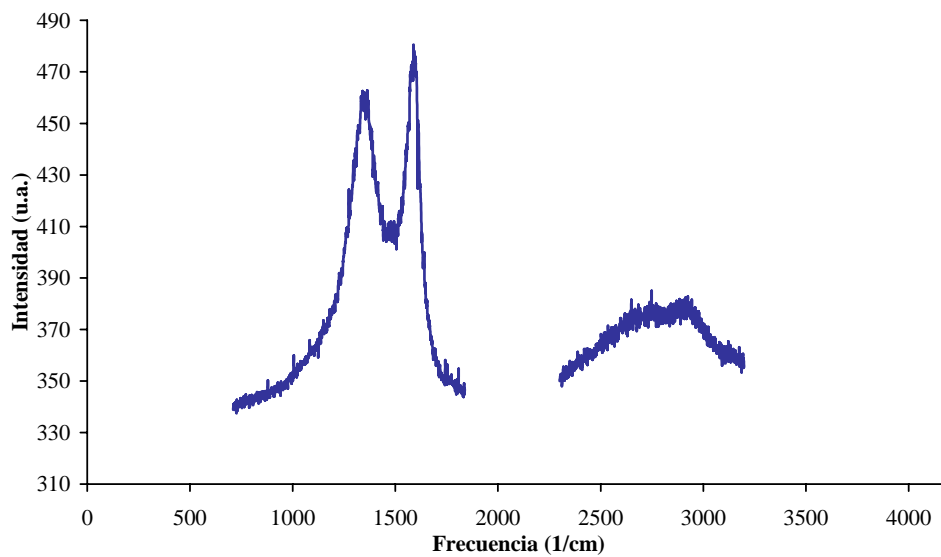


Figura III.8 Espectro Raman del sólido carbonoso PE8

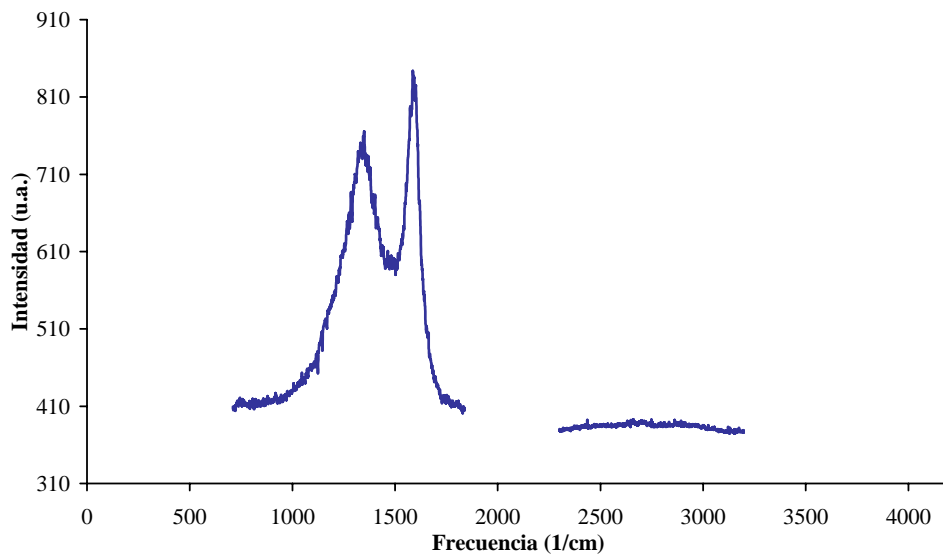


Figura III.9 Espectro Raman del sólido carbonoso PE9

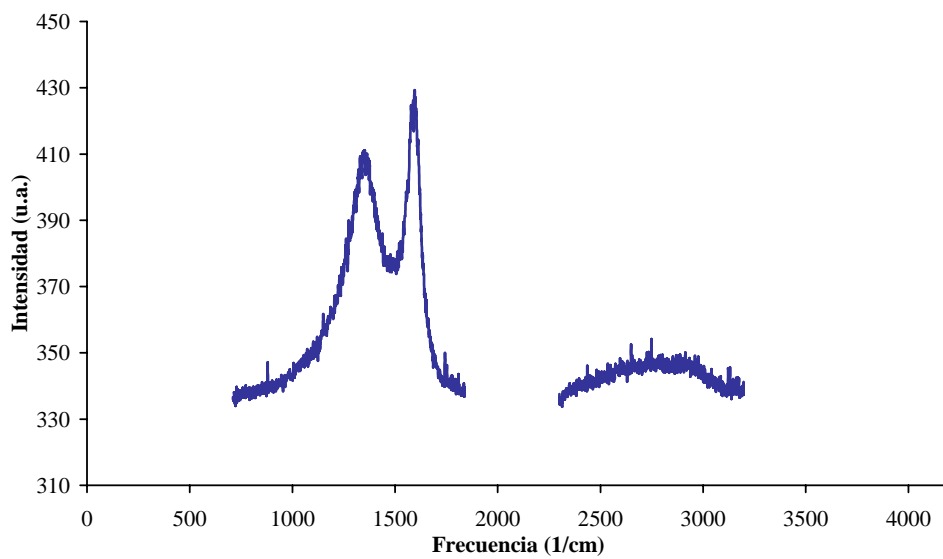


Figura III.10 Espectro Raman del sólido carbonoso PE10

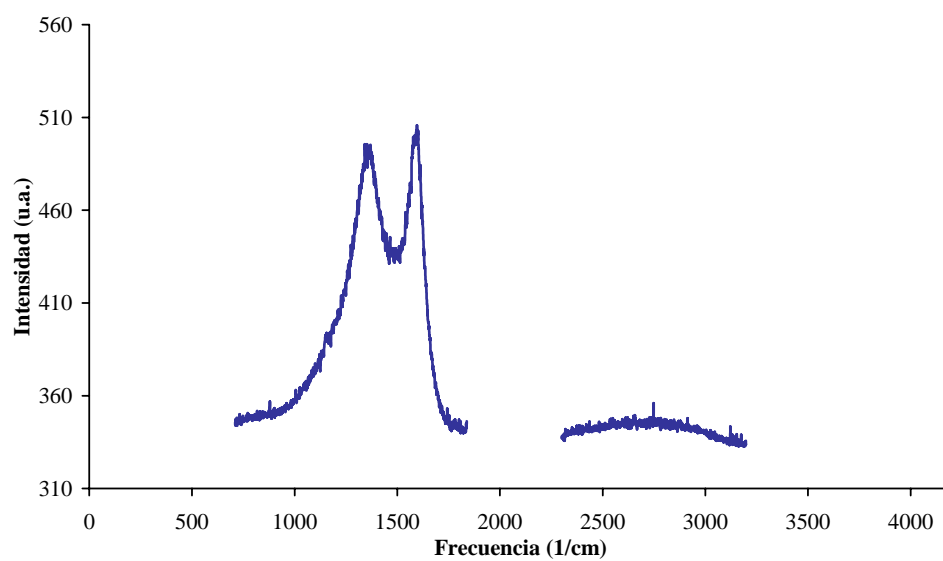


Figura III.11 Espectro Raman del sólido carbonoso PE11

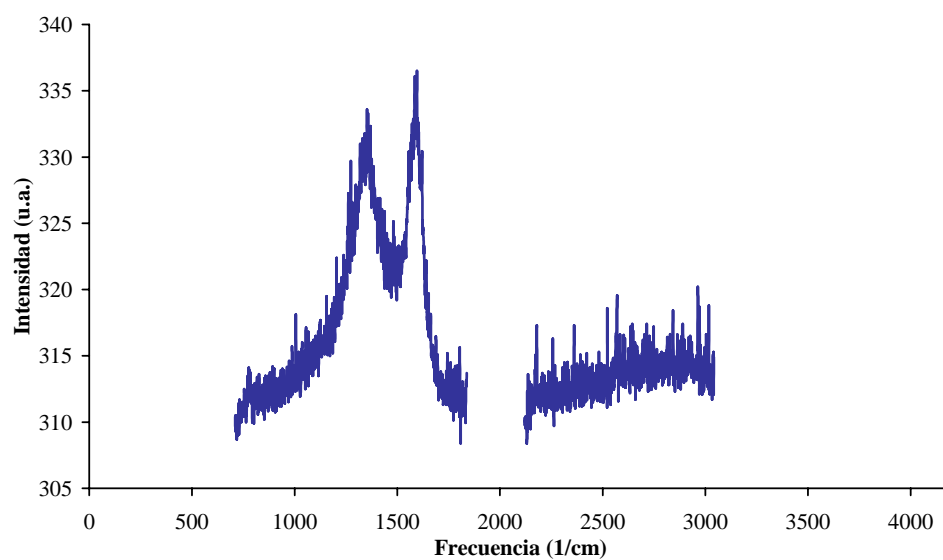


Figura III.12 Espectro Raman del sólido carbonoso PE12

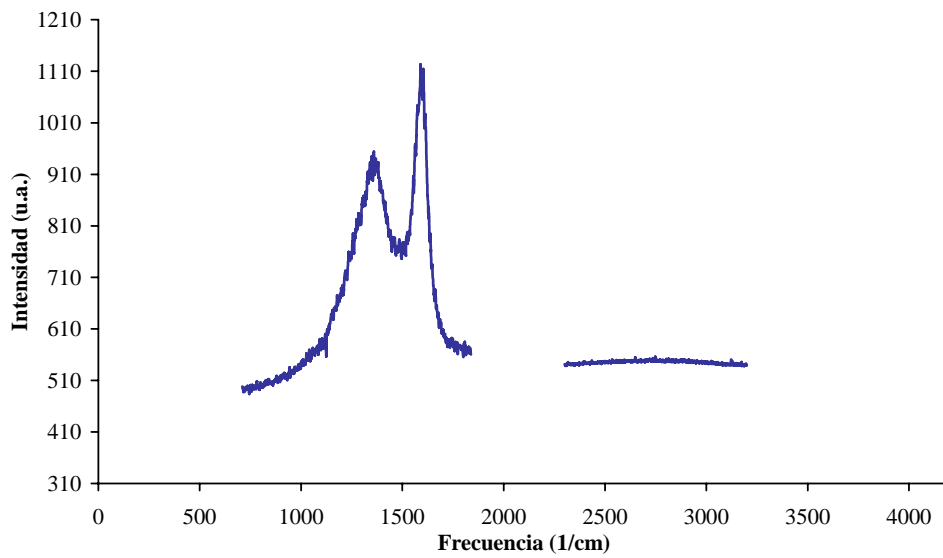


Figura III.13 Espectro Raman del sólido carbonoso PE13

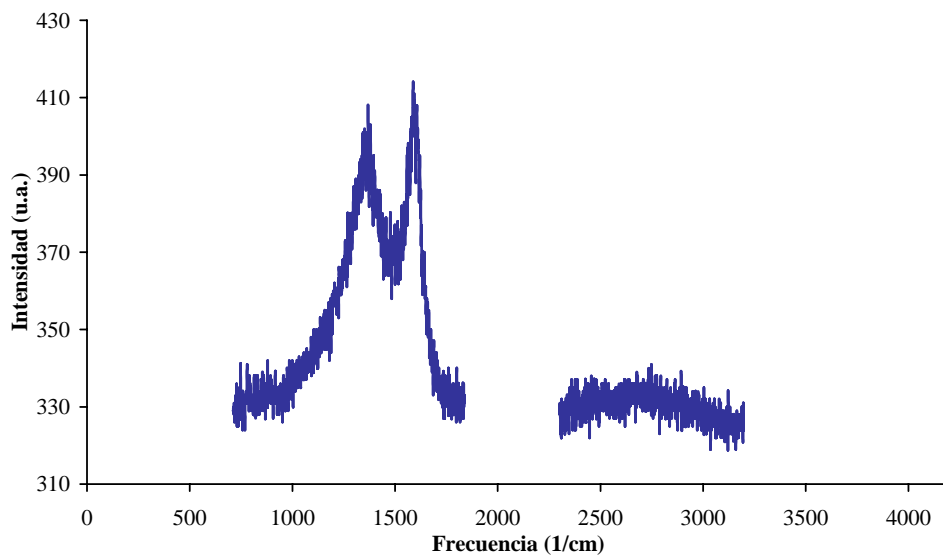


Figura III.14 Espectro Raman del sólido carbonoso PE14

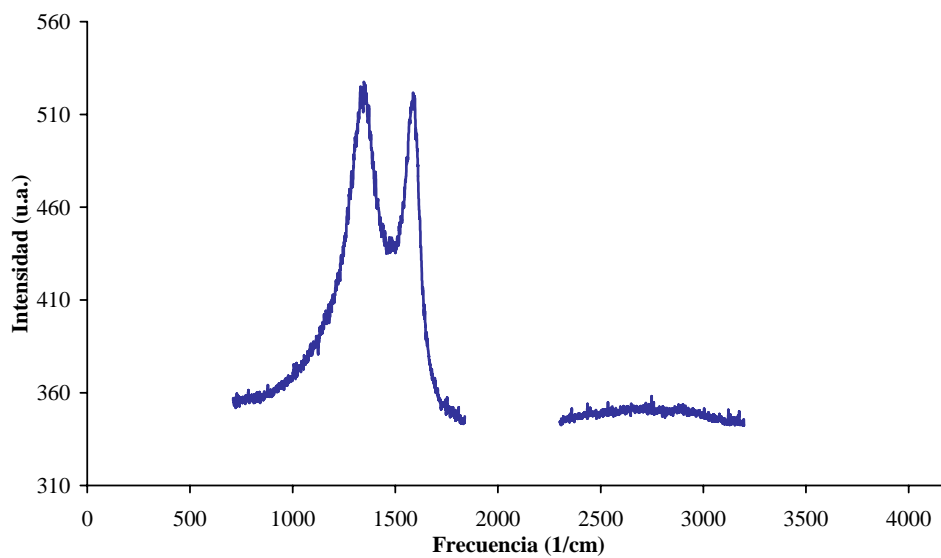


Figura III.15 Espectro Raman del sólido carbonoso PE15

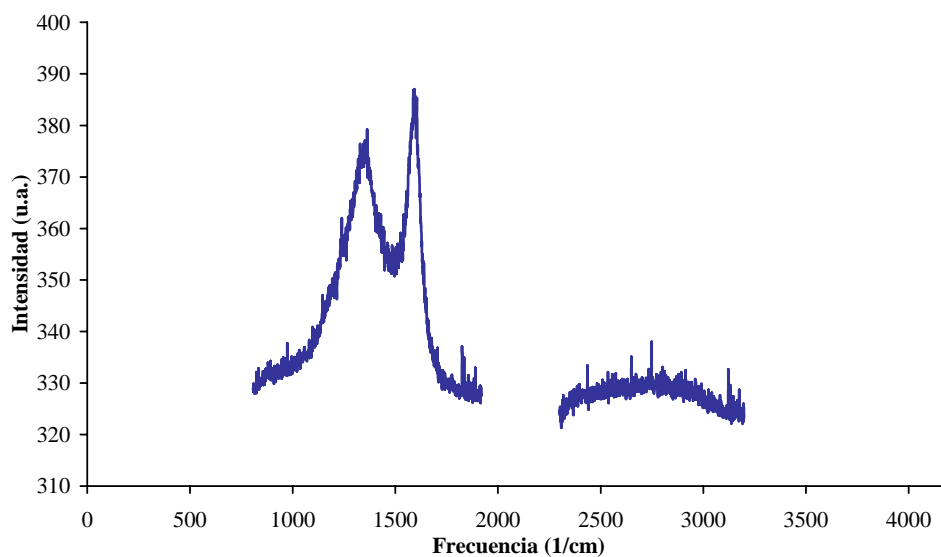


Figura III.16 Espectro Raman del sólido carbonoso PE16

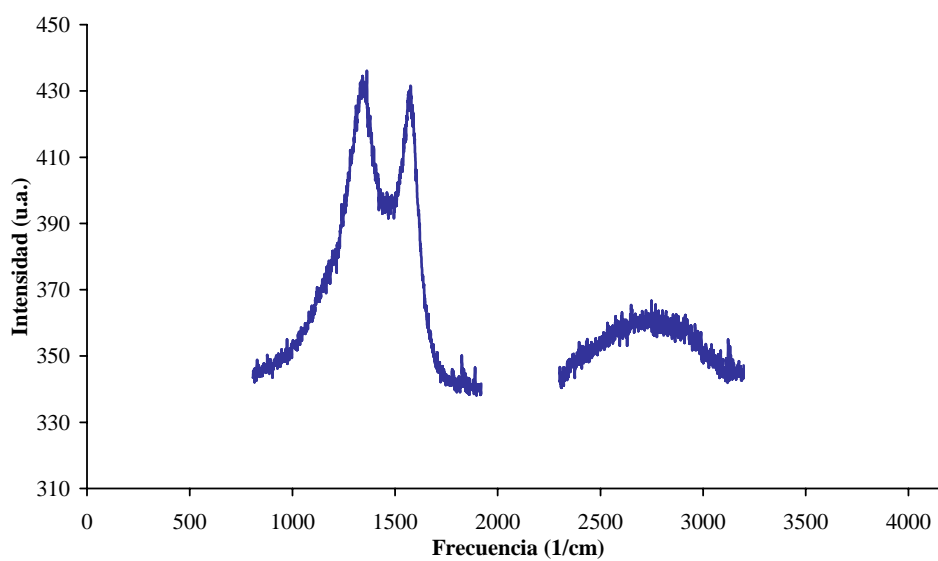


Figura III.17 Espectro Raman del sólido carbonoso PE17

ANEXO IV. ESPECTROS RAMAN DE LOS SÓLIDOS CARBONOSOS TRATADOS A ALTA TEMPERATURA

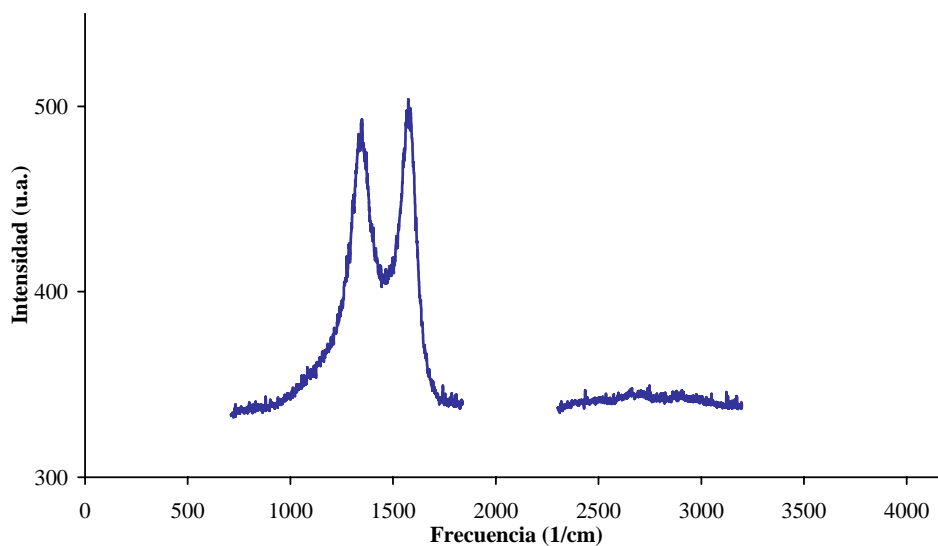


Figura IV.1 Espectro Raman del sólido carbonoso PE9_1300

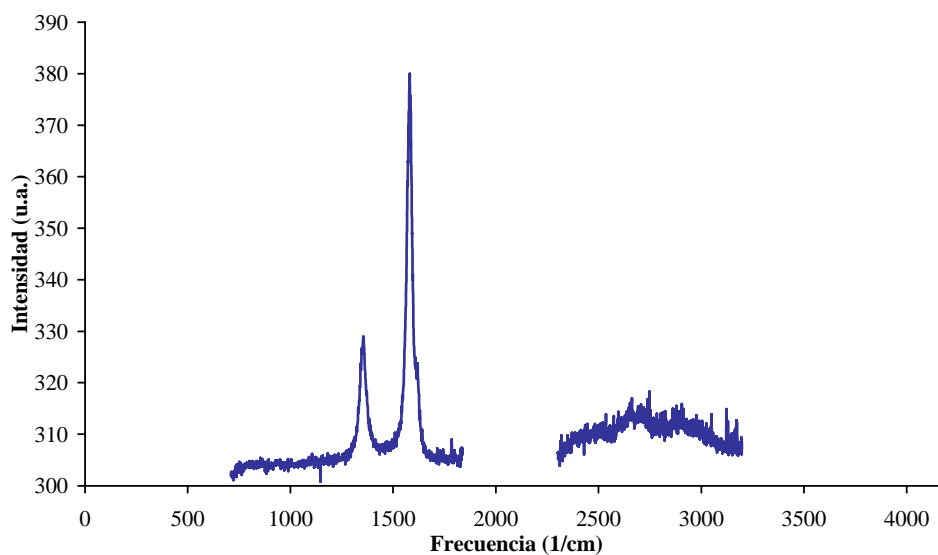


Figura IV.2 Espectro Raman del sólido carbonoso PE9_2000

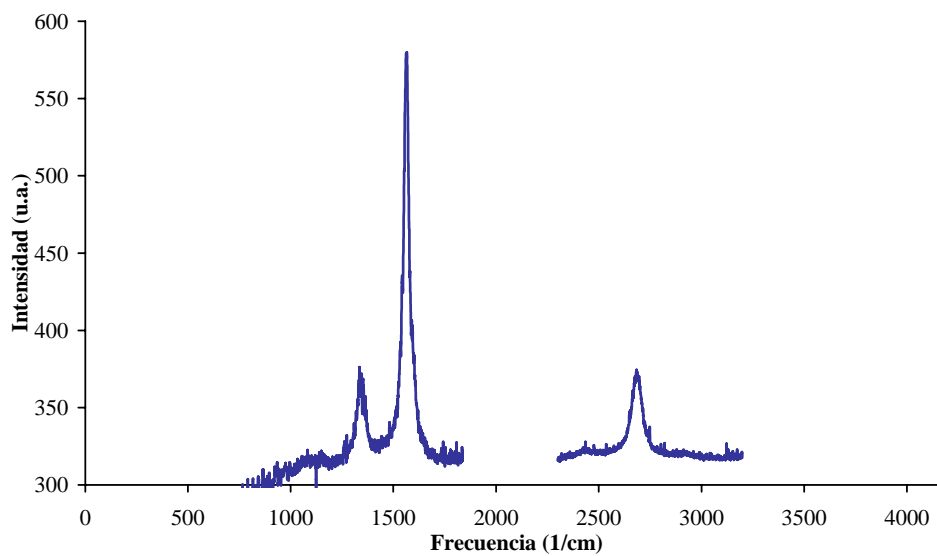


Figura IV.3 Espectro Raman del sólido carbonoso PE9_2300

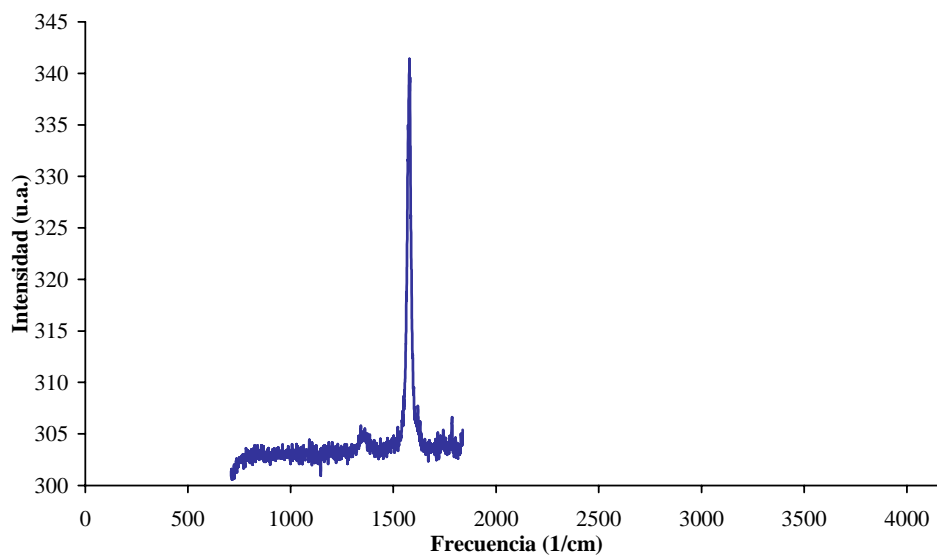


Figura IV.4 Espectro Raman del sólido carbonoso PE9_2600

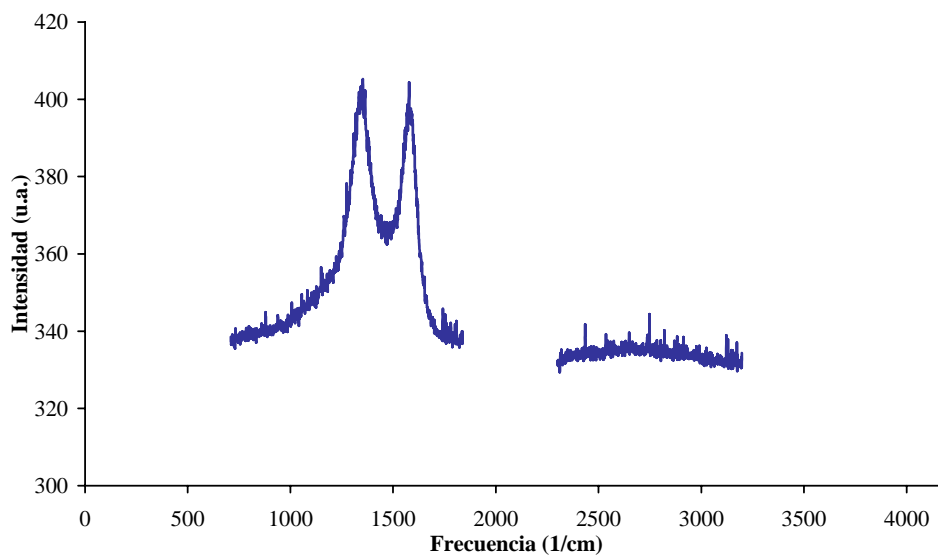


Figura IV.5 Espectro Raman del sólido carbonoso PE12_1300

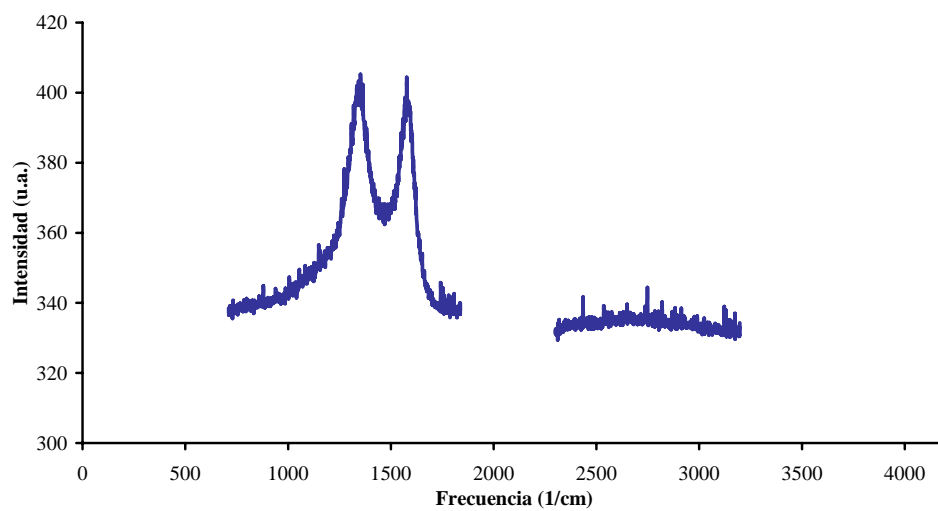


Figura IV.6 Espectro Raman del sólido carbonoso PE12_2000

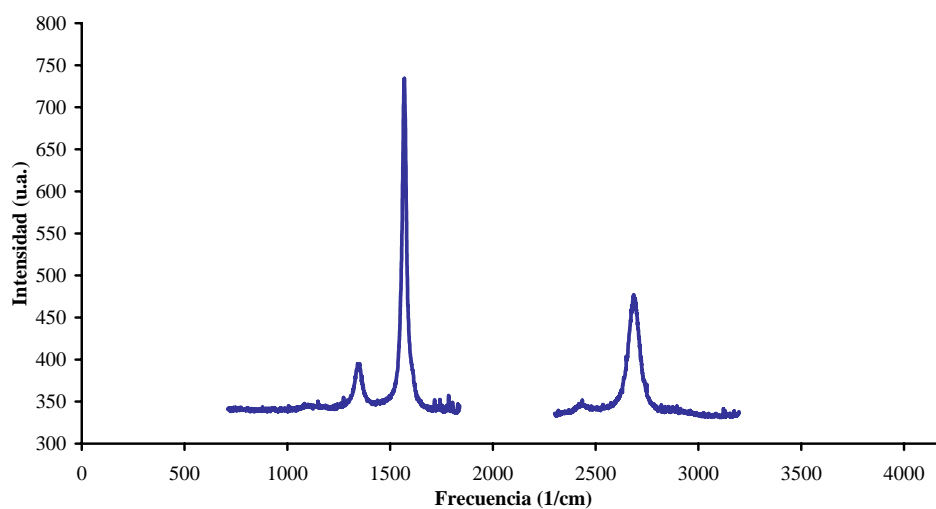


Figura IV.7 Espectro Raman del sólido carbonoso PE12_2300

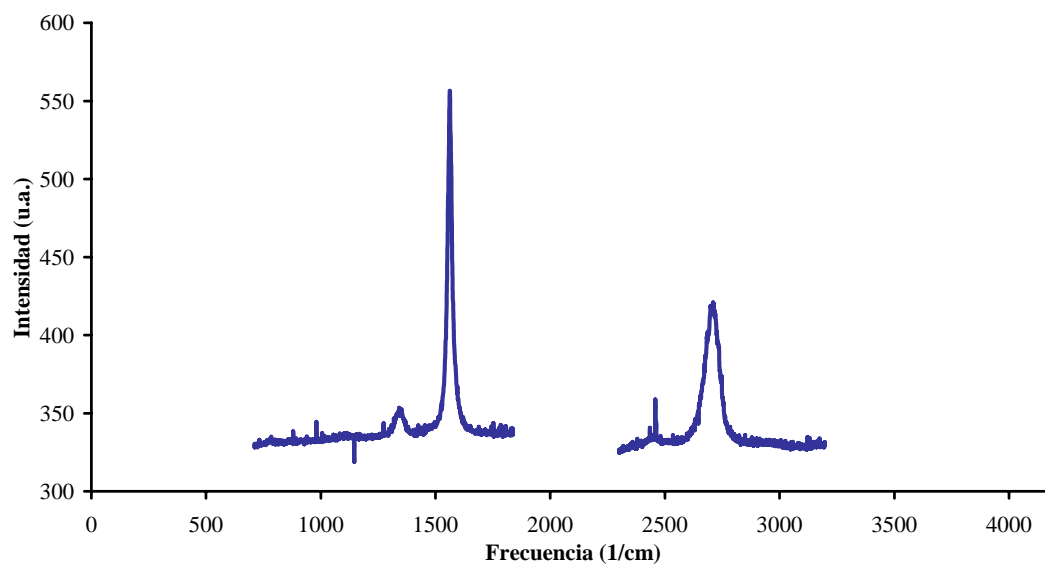


Figura IV.8 Espectro Raman del sólido carbonoso PE12_2600

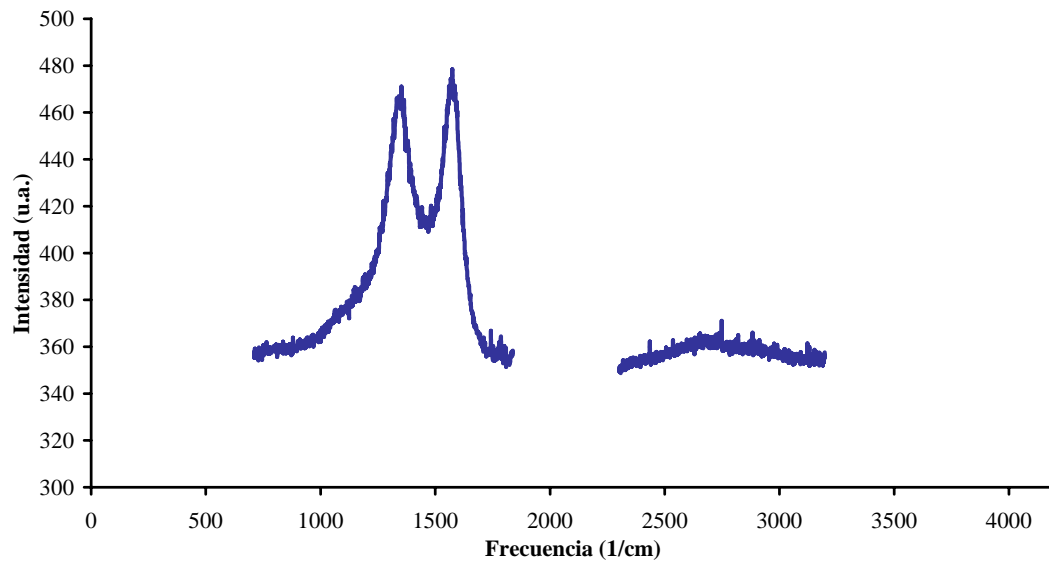


Figura IV.9 Espectro Raman del sólido carbonoso PE13_1300

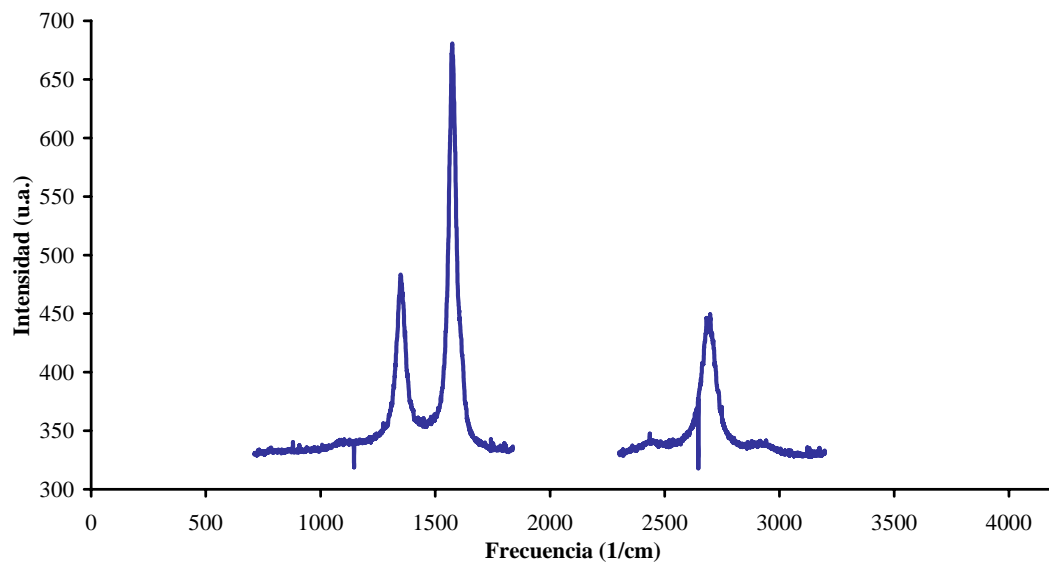


Figura IV.10 Espectro Raman del sólido carbonoso PE13_2000

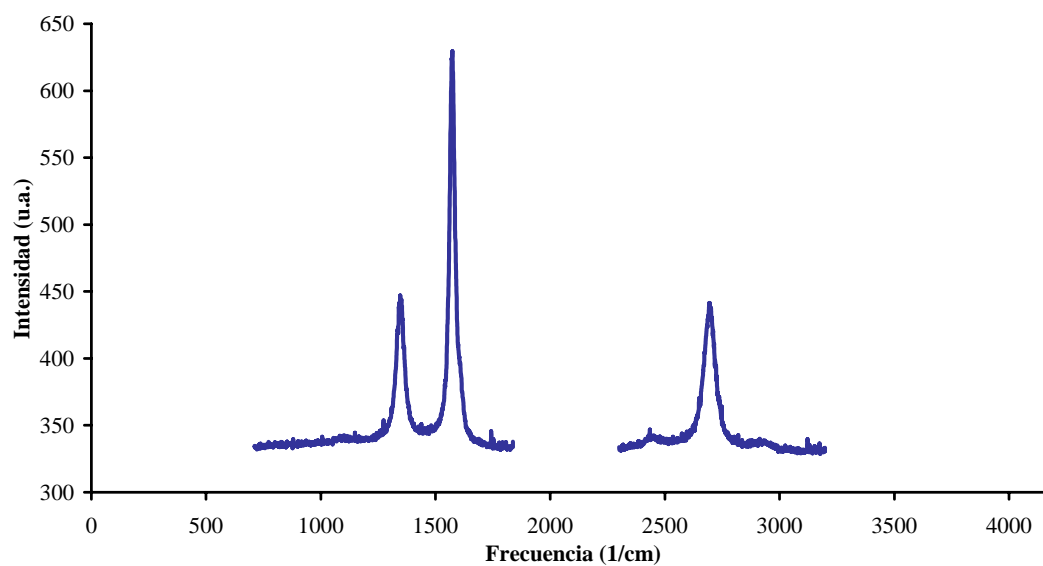


Figura IV.11 Espectro Raman del sólido carbonoso PE13_2300

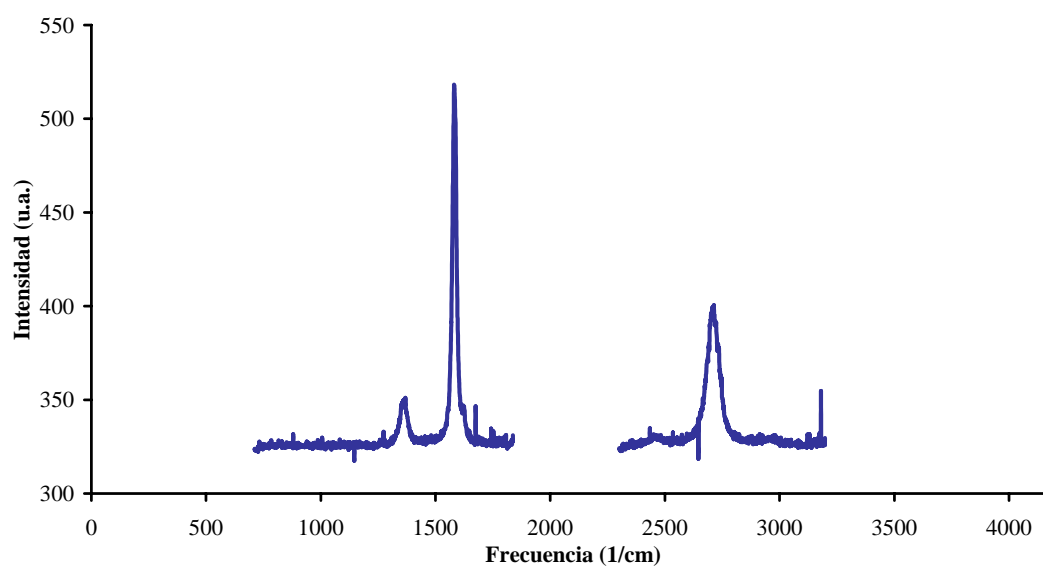


Figura IV.12 Espectro Raman del sólido carbonoso PE13_2600

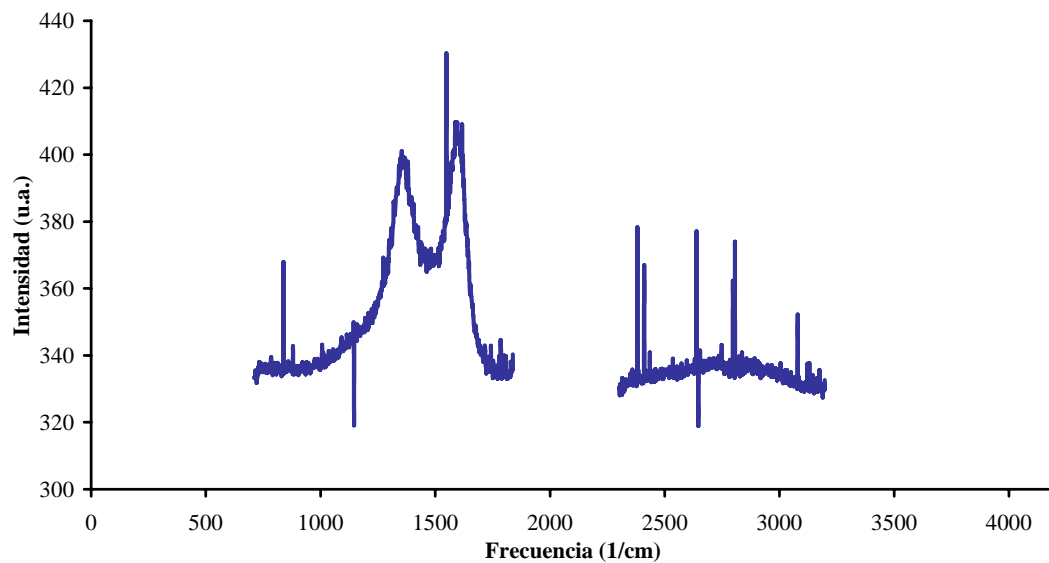


Figura IV.13 Espectro Raman del sólido carbonoso PE14_1300

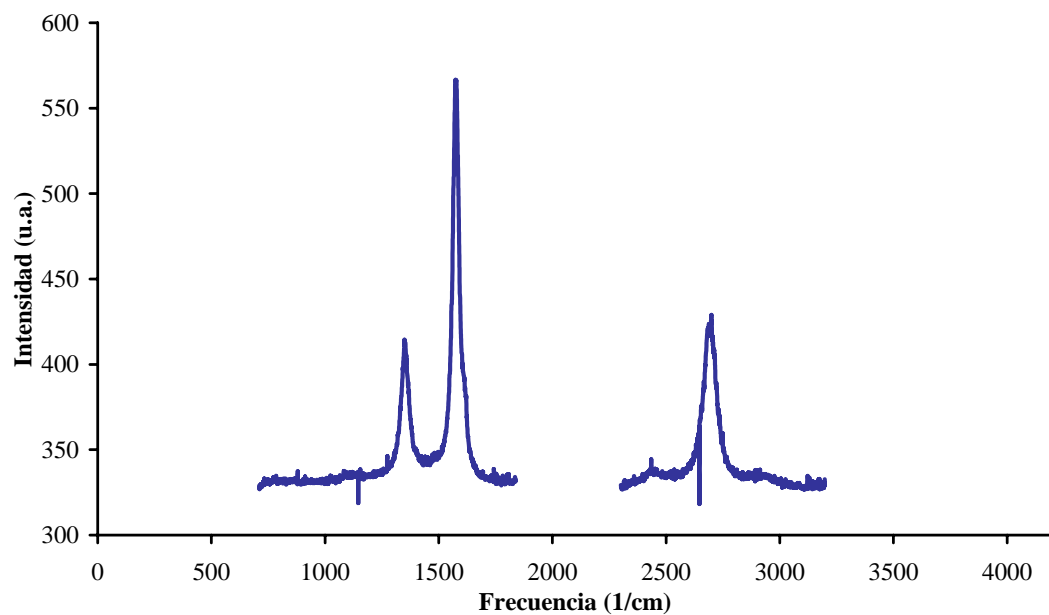


Figura IV.14 Espectro Raman del sólido carbonoso PE14_2000

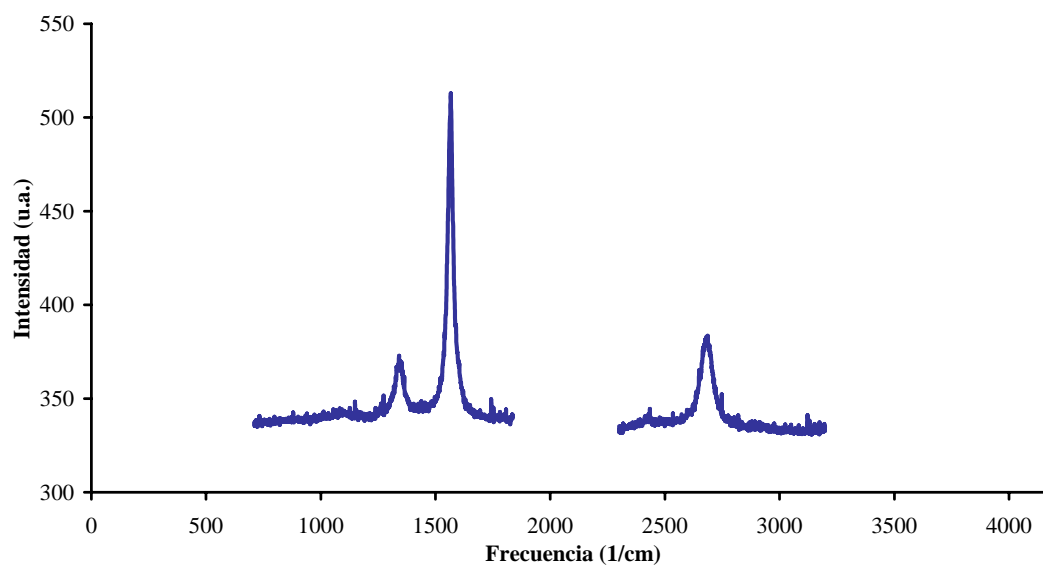


Figura IV.15 Espectro Raman del sólido carbonoso PE14_2300

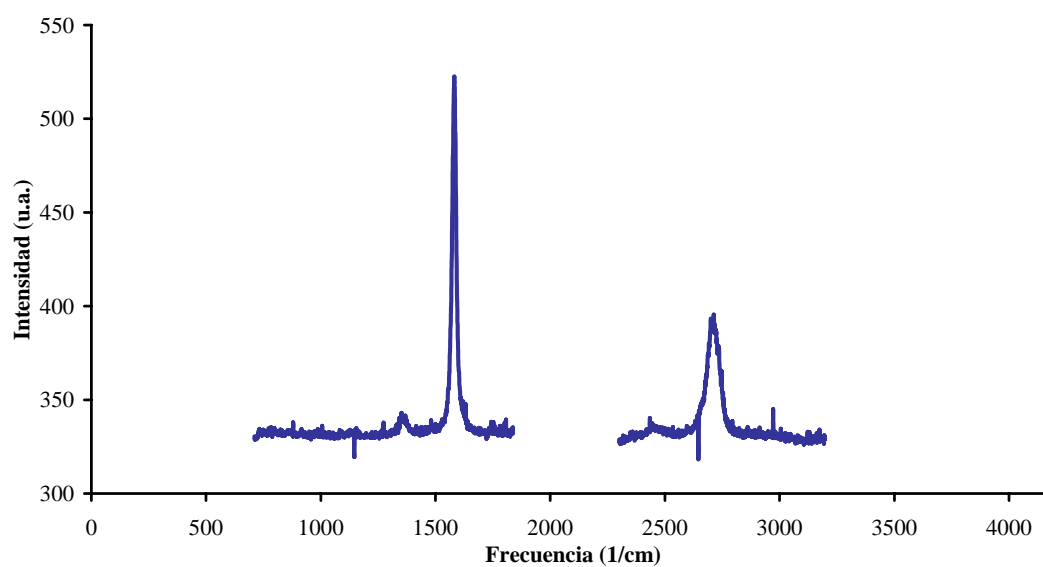


Figura IV.16 Espectro Raman del sólido carbonoso PE14_2600

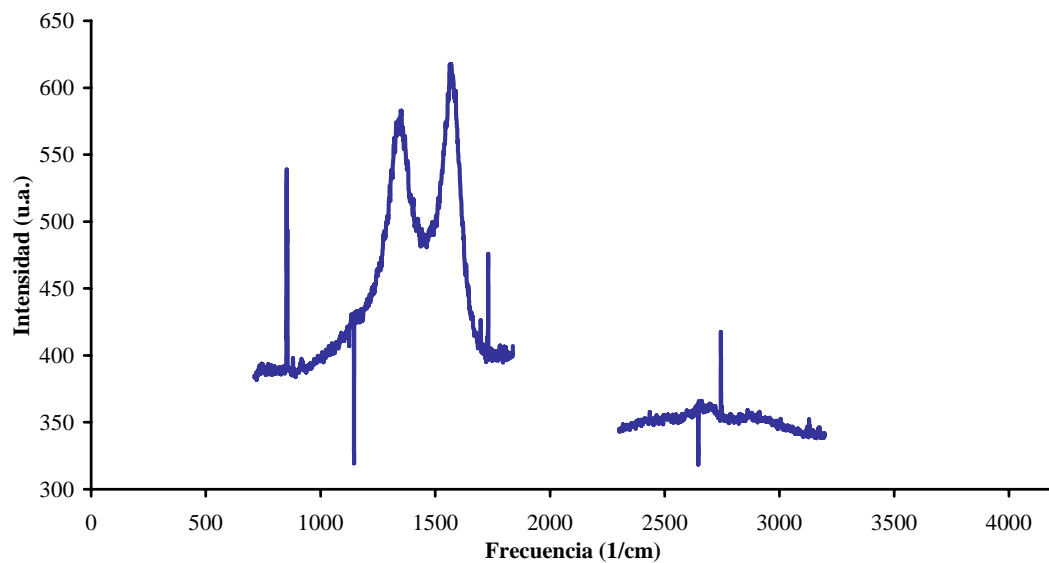


Figura IV.17 Espectro Raman del sólido carbonoso PE15_1300

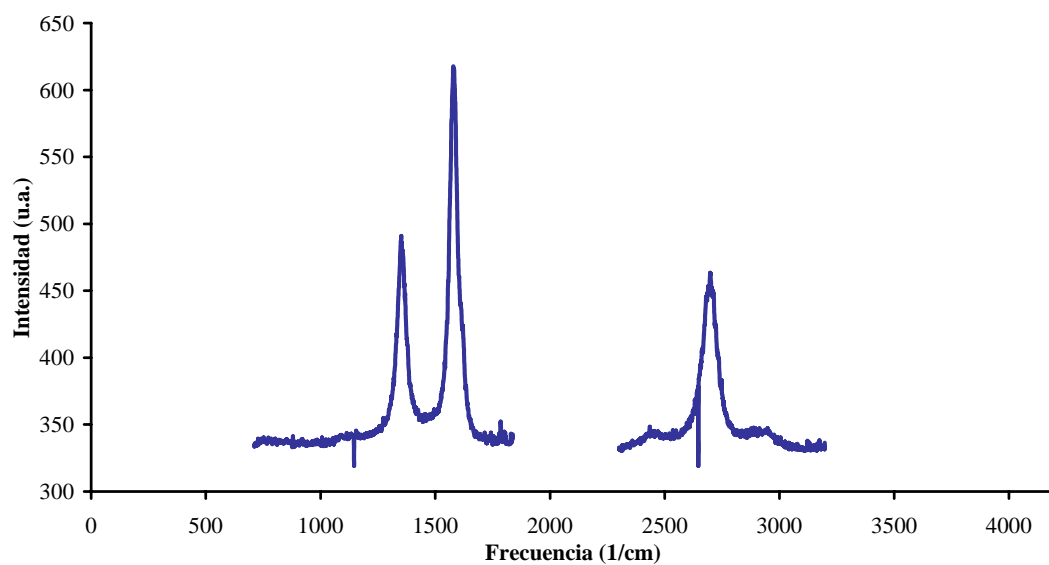


Figura IV.18 Espectro Raman del sólido carbonoso PE15_2000

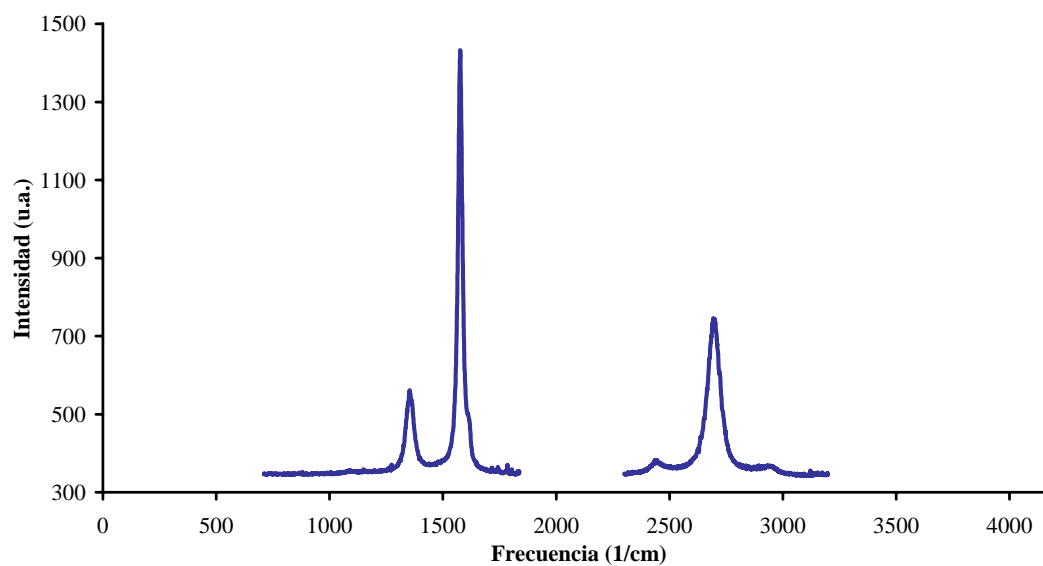


Figura IV.19 Espectro Raman del sólido carbonoso PE15_2300

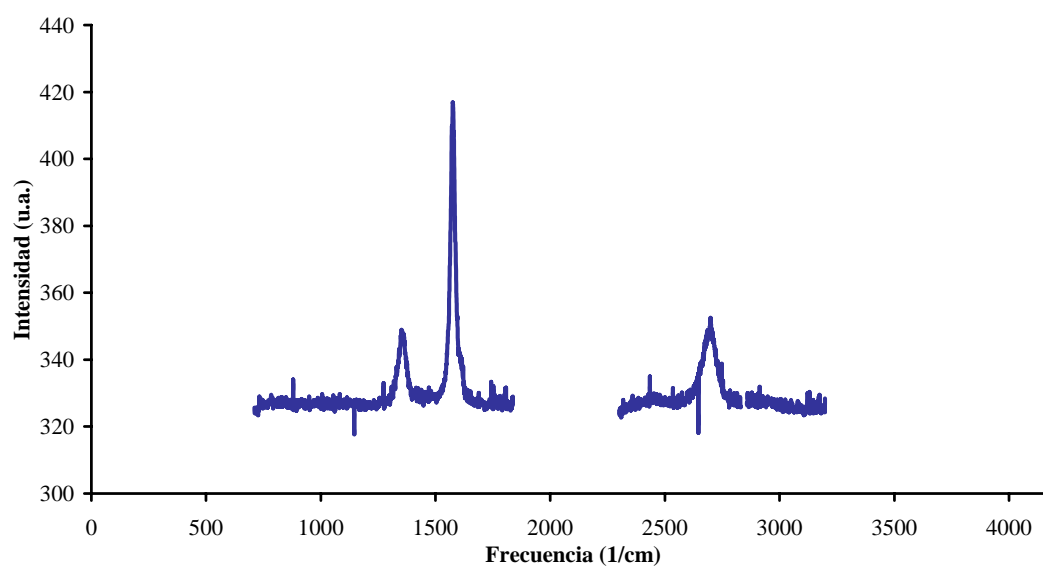


Figura IV.20 Espectro Raman del sólido carbonoso PE15_2600

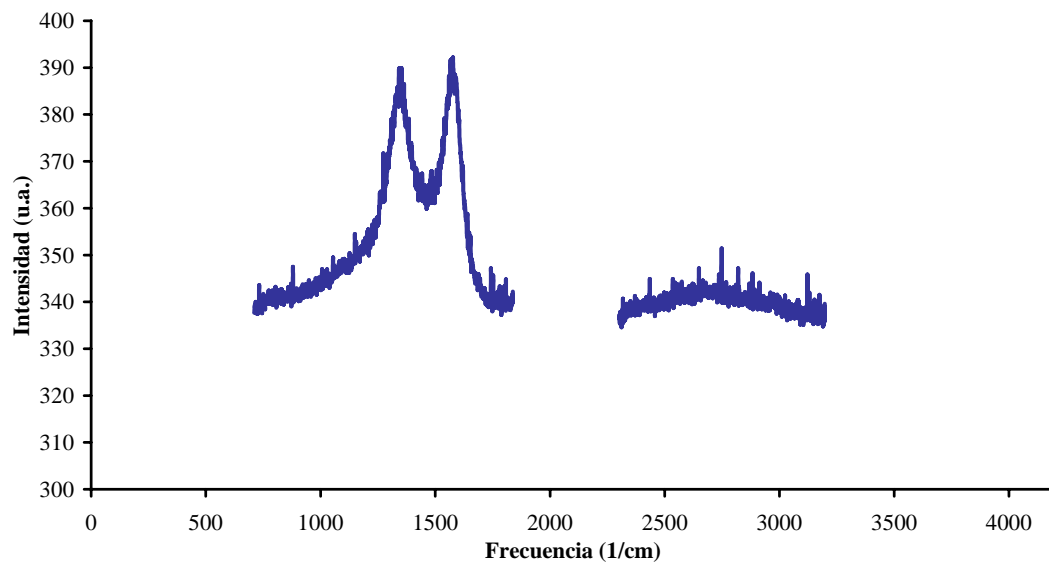


Figura IV.21 Espectro Raman del sólido carbonoso PE16_1300

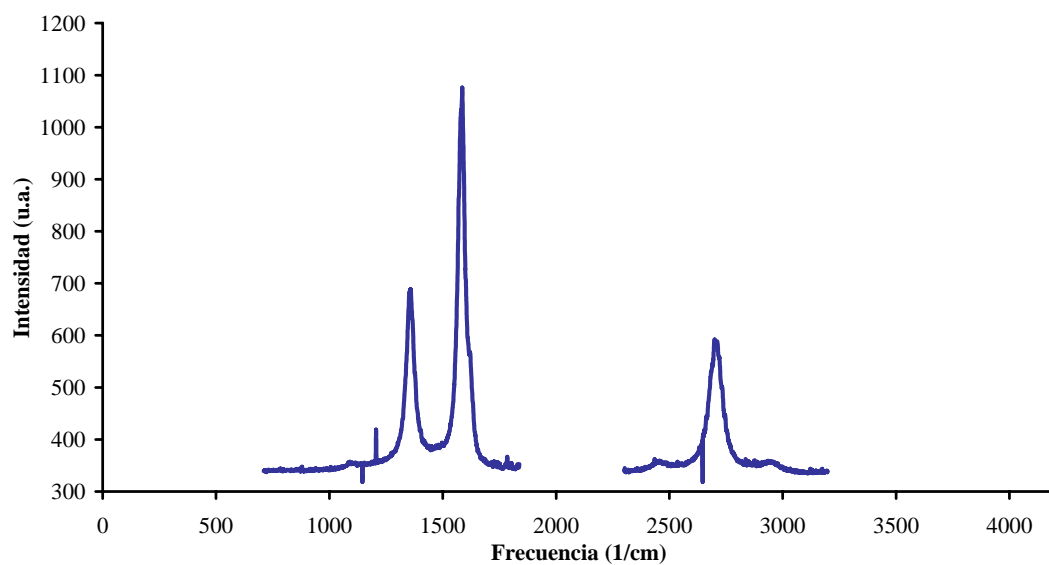


Figura IV.22 Espectro Raman del sólido carbonoso PE16_2000

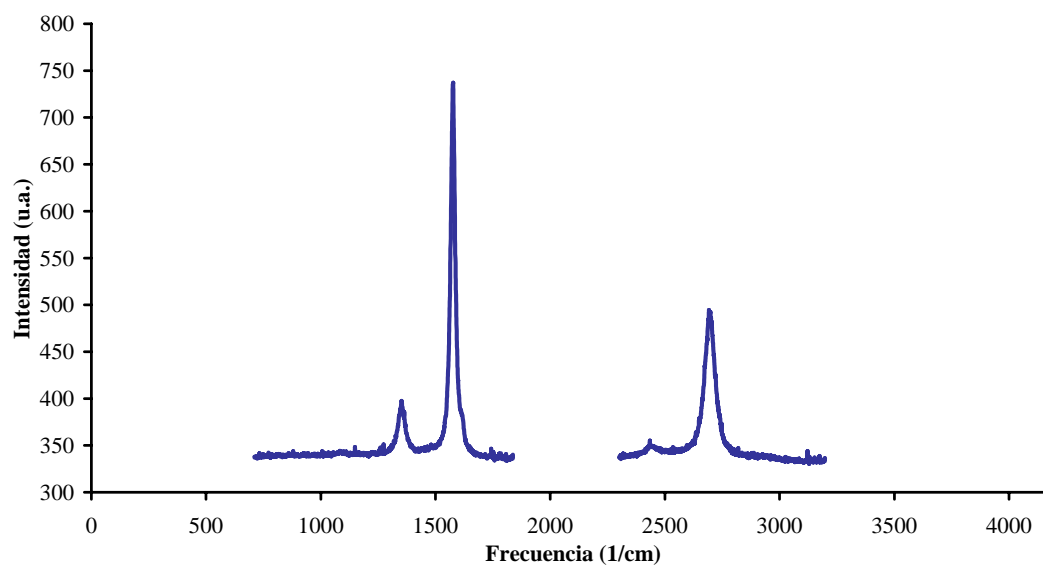


Figura IV.23 Espectro Raman del sólido carbonoso PE16_2300

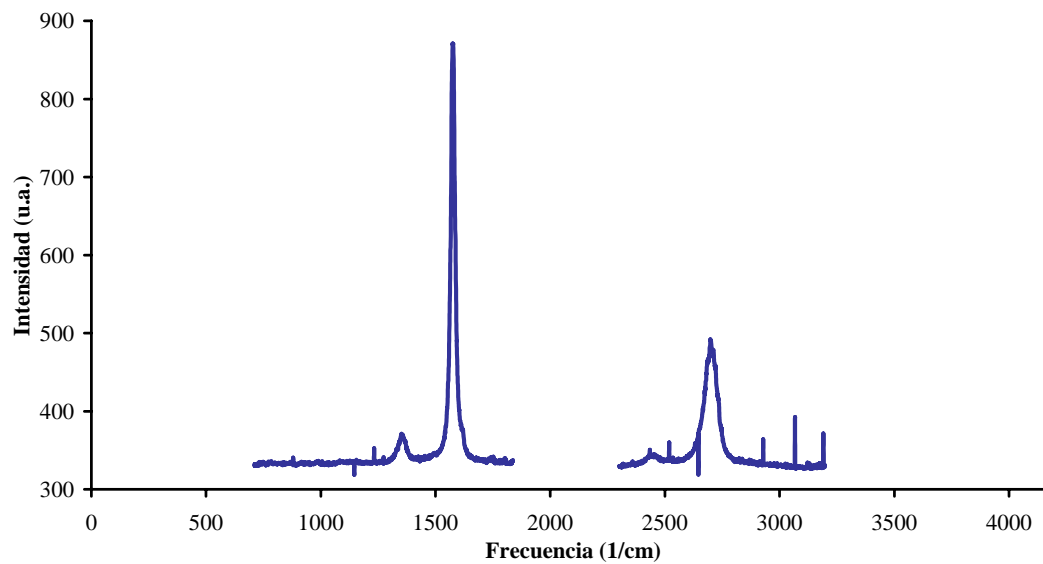


Figura IV.24 Espectro Raman del sólido carbonoso PE16_2600

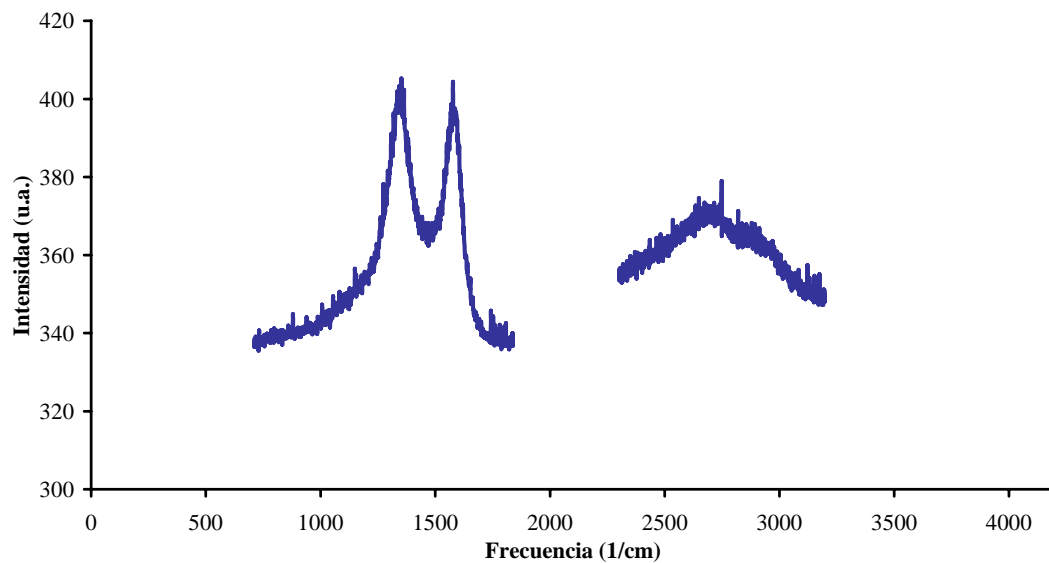


Figura IV.25 Espectro Raman del sólido carbonoso PE17_1300

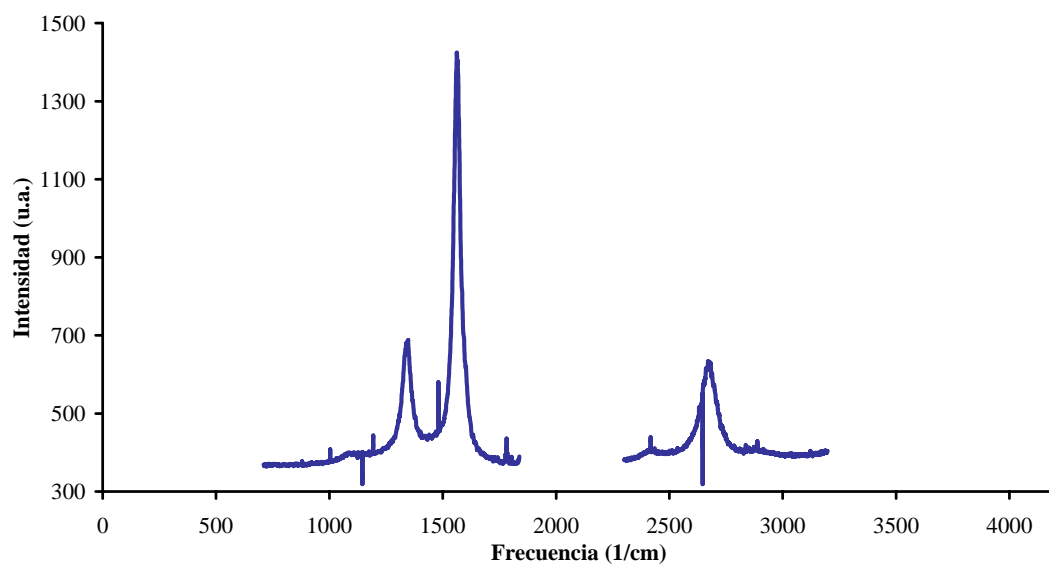


Figura IV.26 Espectro Raman del sólido carbonoso PE17_2000

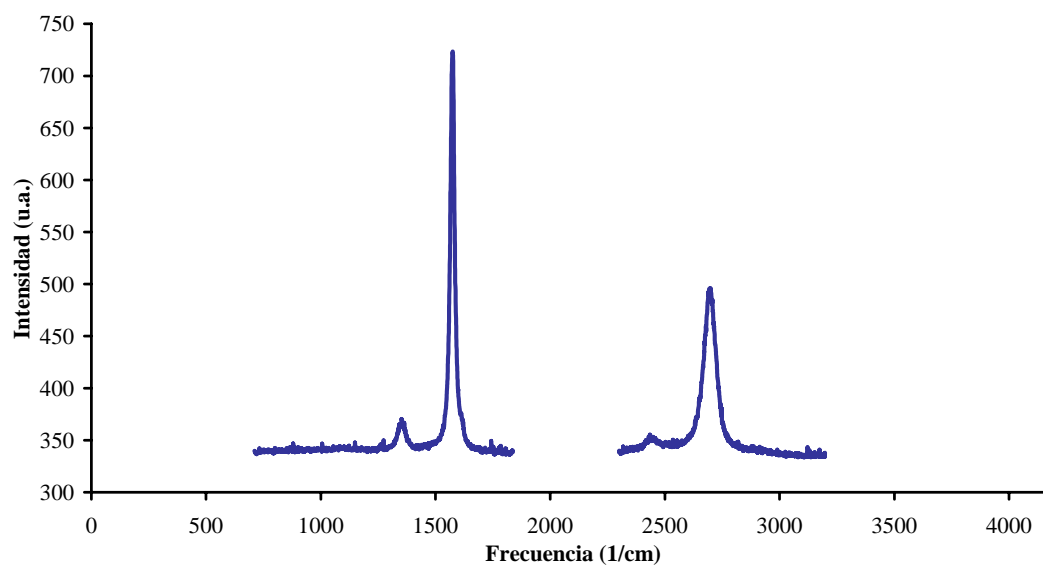


Figura IV.27 Espectro Raman del sólido carbonoso PE17_2300

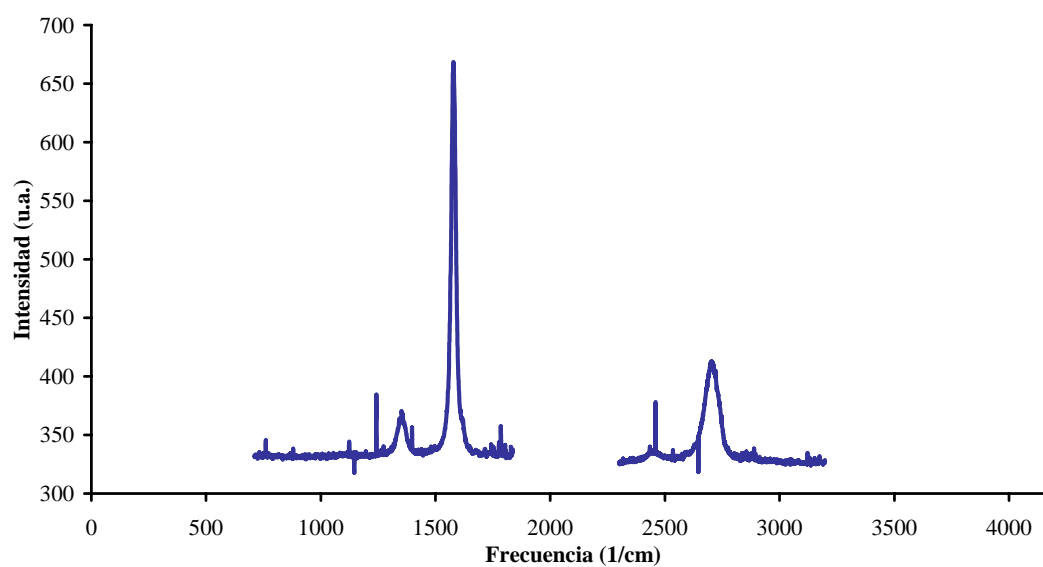


Figura IV.28 Espectro Raman del sólido carbonoso PE17_2600

ANEXO V. CURVAS TPO DE LOS SÓLIDOS CARBONOSOS Y CURVAS RESULTANTES DE SU DECONVOLUCIÓN

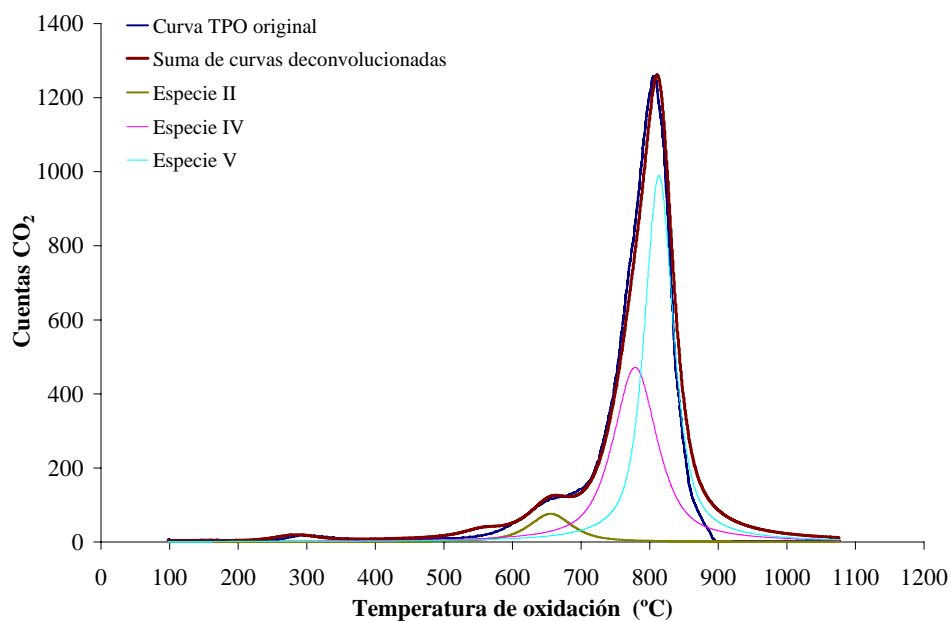


Figura V.1 Curva TPO y su deconvolución para el sólido carbonoso PE1

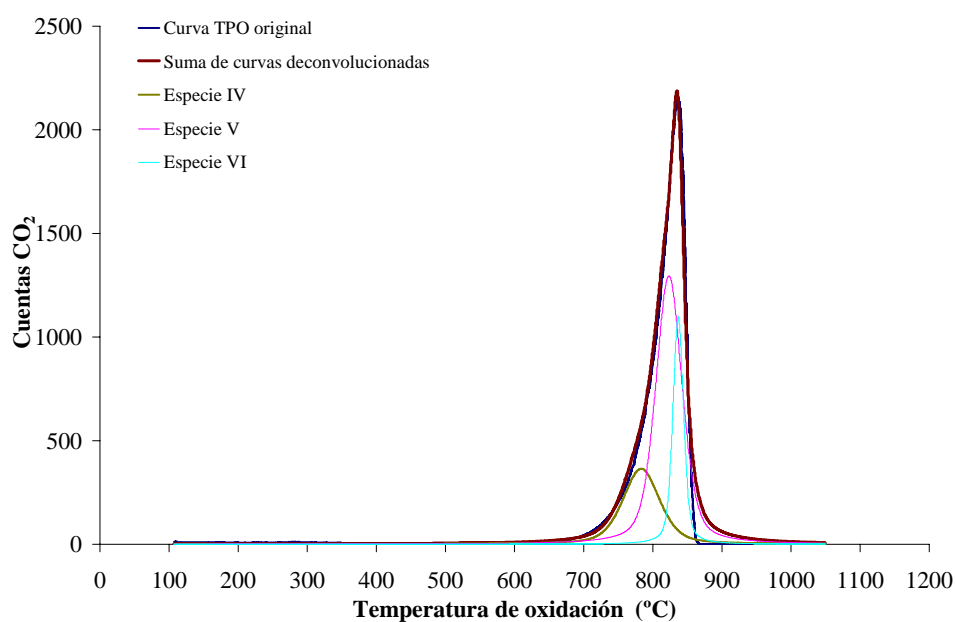


Figura V.2 Curva TPO y su deconvolución para el sólido carbonoso PE2

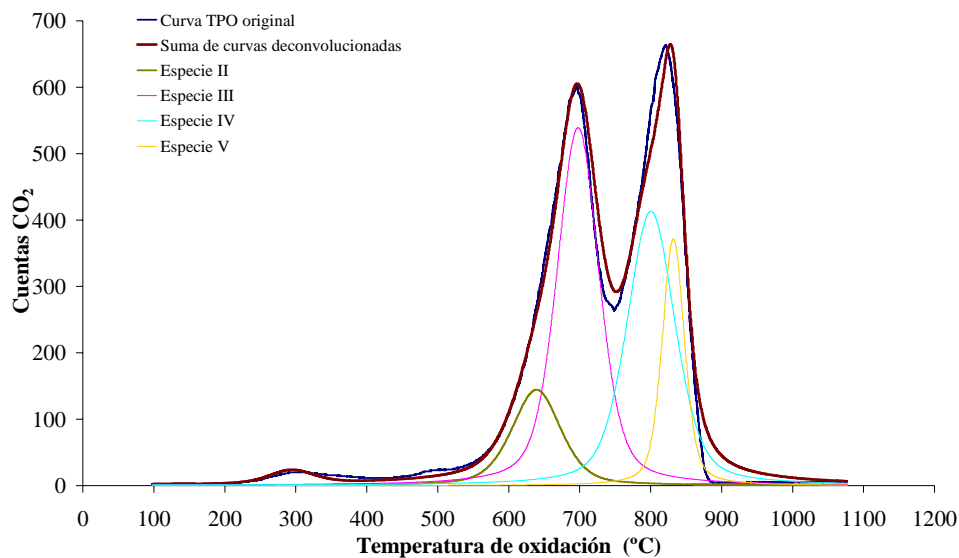


Figura V.3 Curva TPO y su deconvolución para el sólido carbonoso PE3

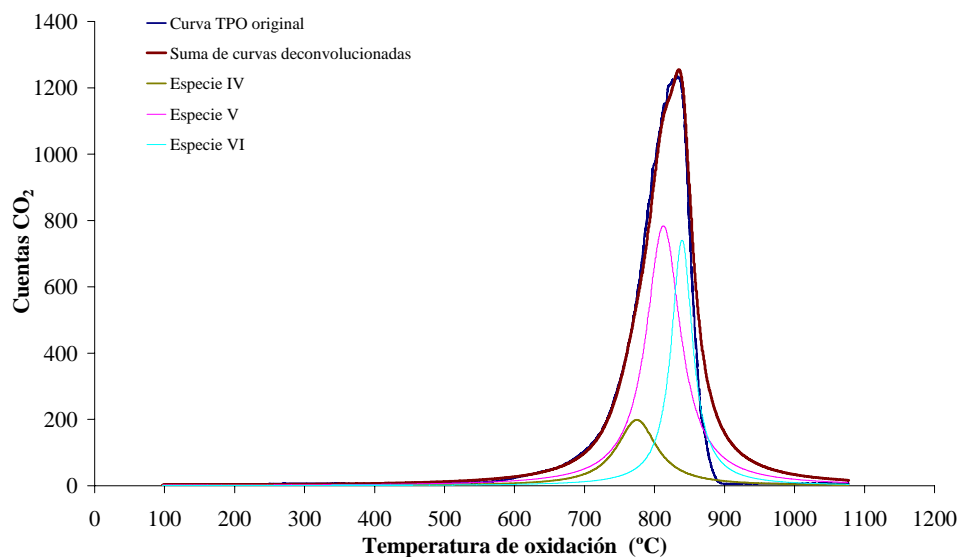


Figura V.4 Curva TPO y su deconvolución para el sólido carbonoso PE4

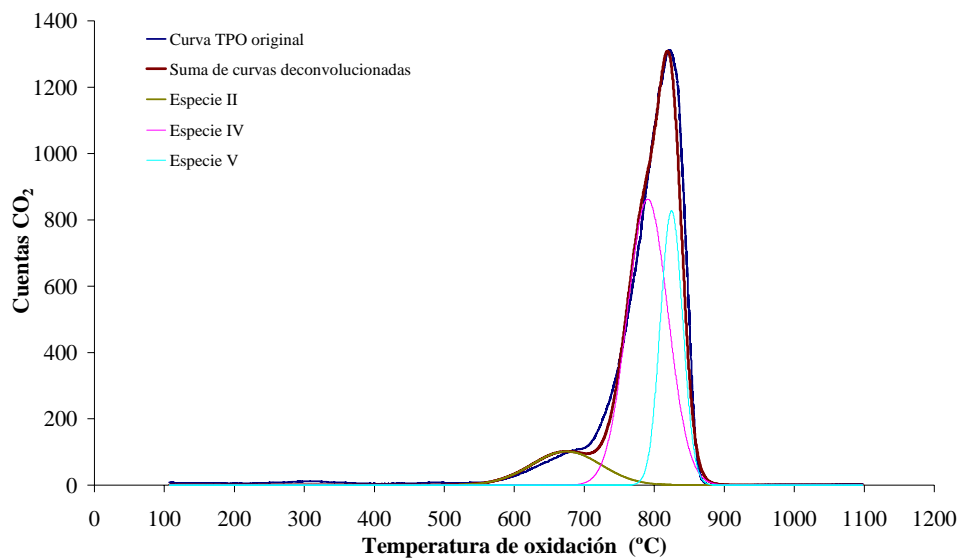


Figura V.5 Curva TPO y su deconvolución para el sólido carbonoso PE5

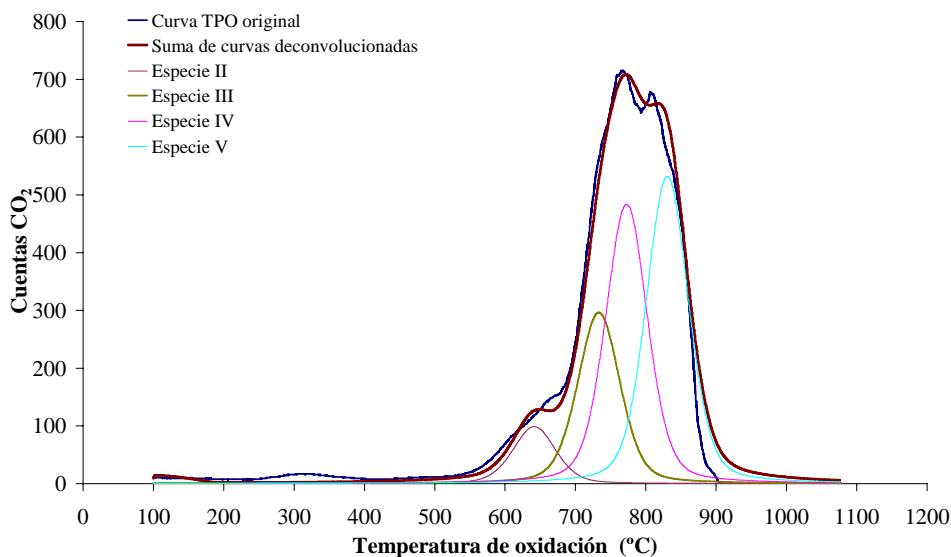


Figura V.6 Curva TPO y su deconvolución para el sólido carbonoso PE6

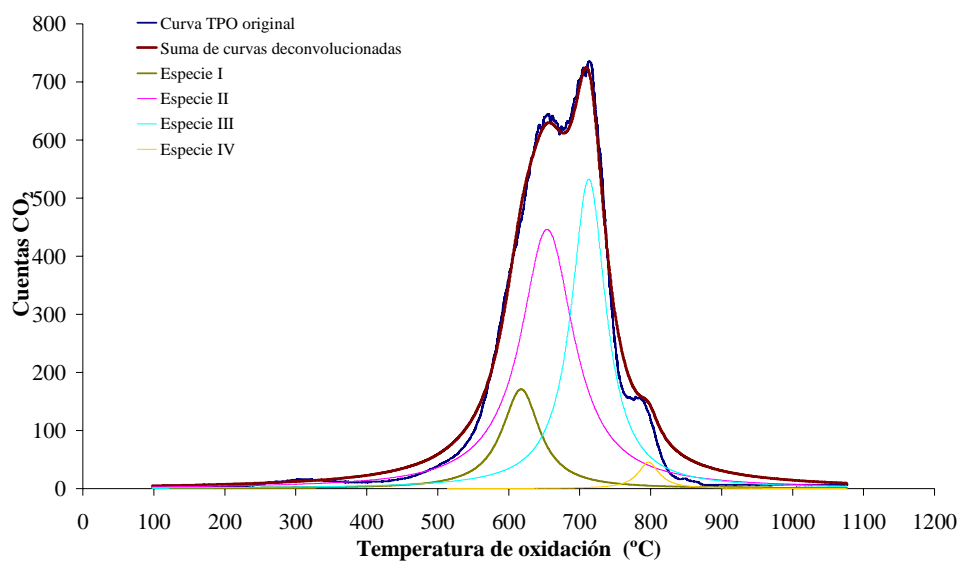


Figura V.7 Curva TPO y su deconvolución para el sólido carbonoso PE7

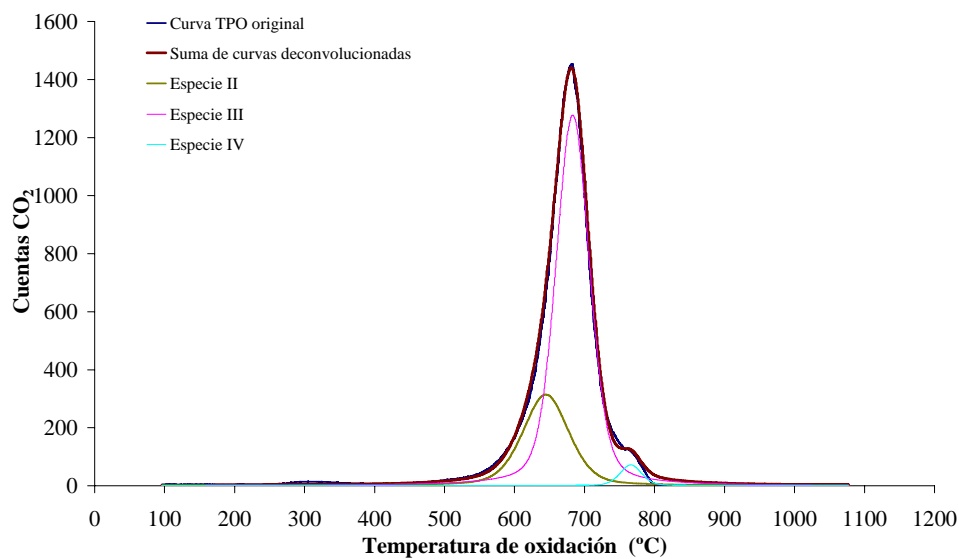


Figura V.8 Curva TPO y su deconvolución para el sólido carbonoso PE8

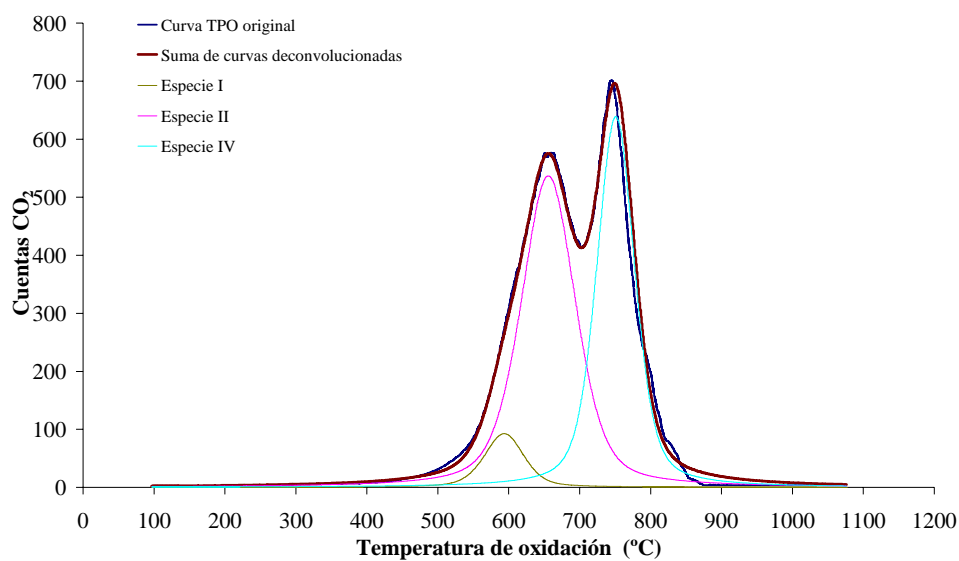


Figura V.9 Curva TPO y su deconvolución para el sólido carbonoso PE9

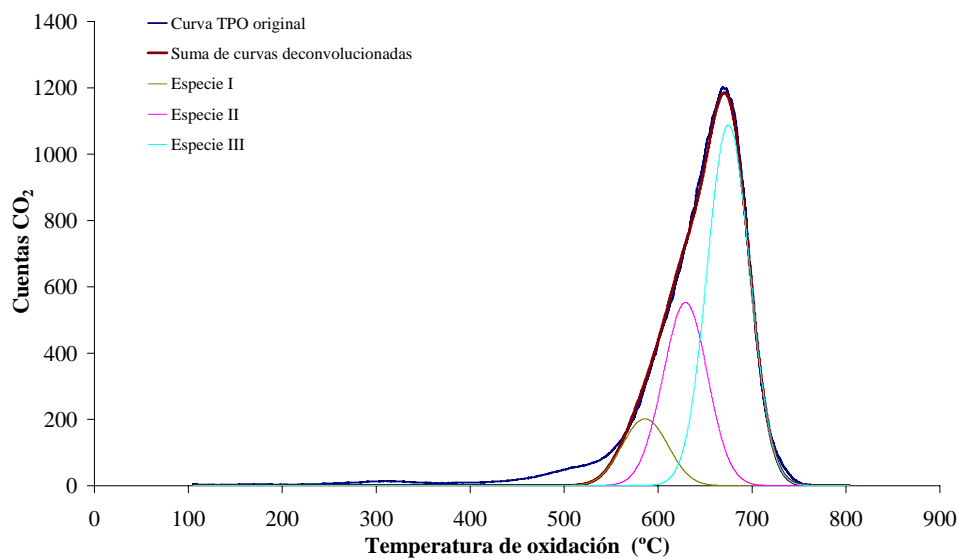


Figura V.10 Curva TPO y su deconvolución para el sólido carbonoso PE 10

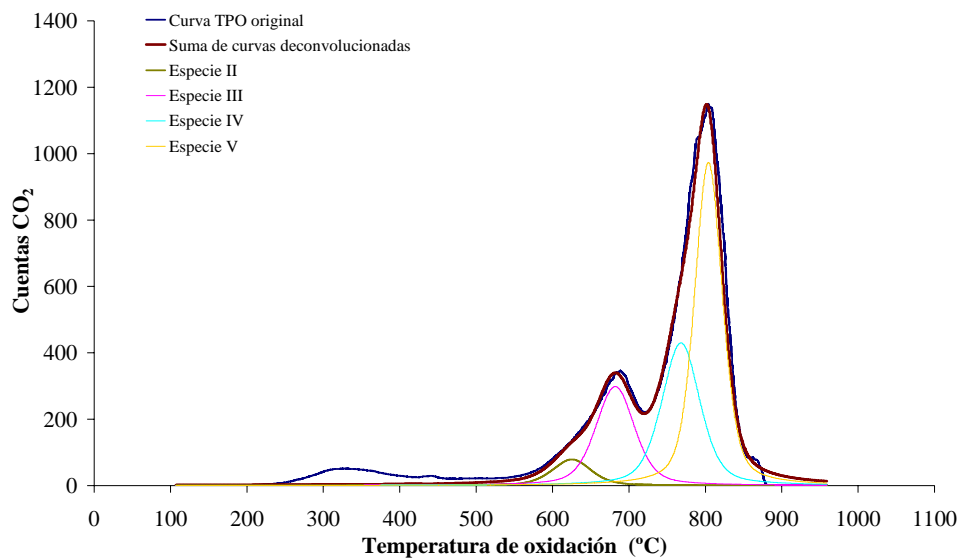


Figura V.11 Curva TPO y su deconvolución para el sólido carbonoso PE11

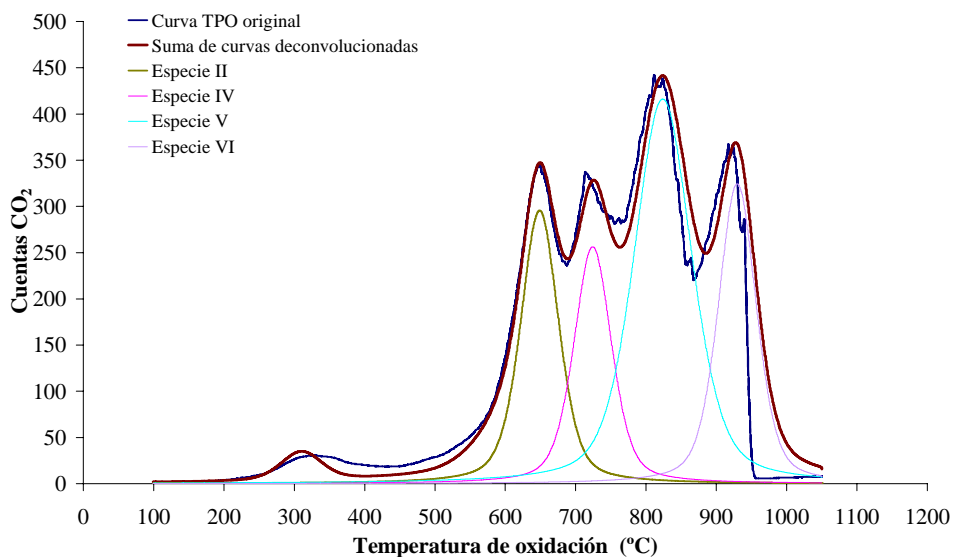


Figura V.12 Curva TPO y su deconvolución para el sólido carbonoso PE12

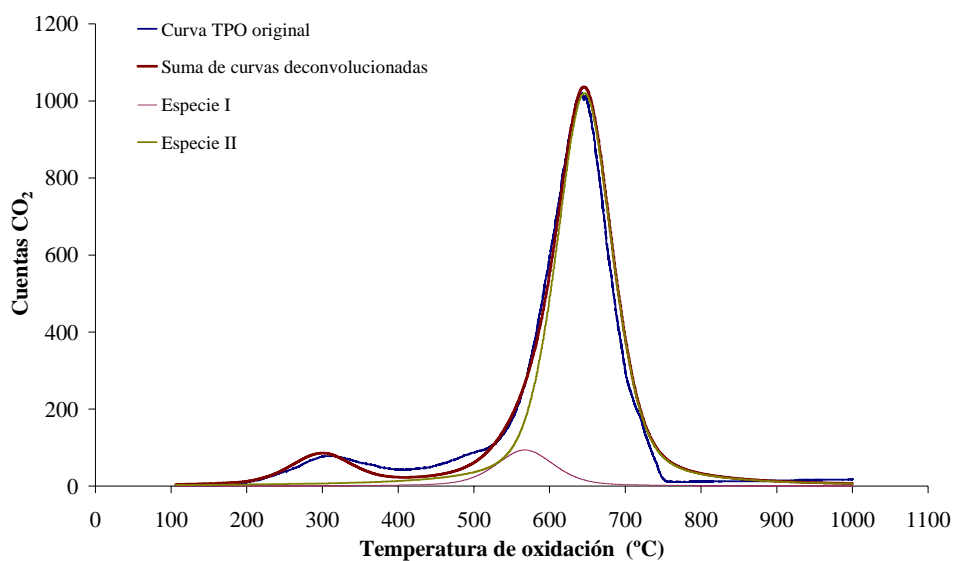


Figura V.13 Curva TPO y su deconvolución para el sólido carbonoso PE13

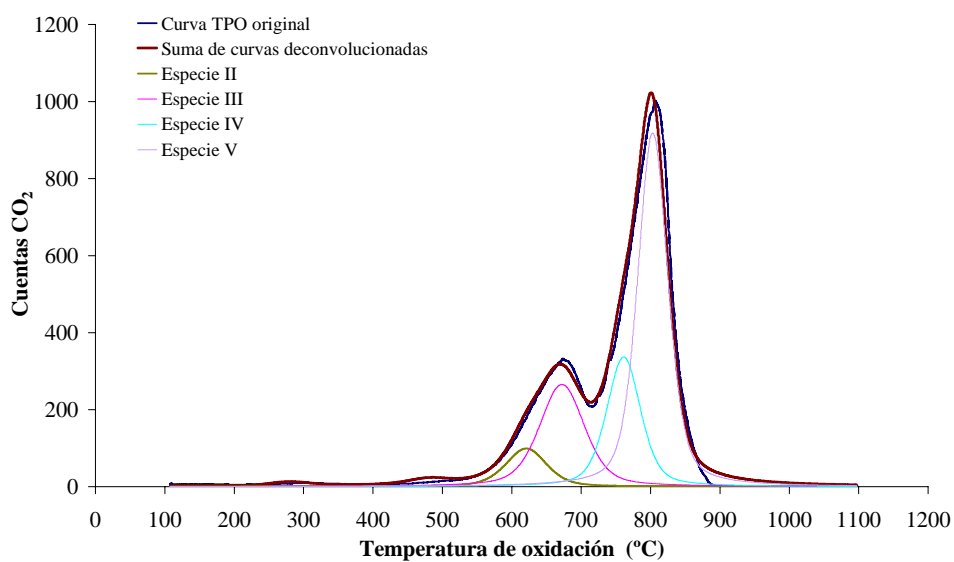


Figura V.14 Curva TPO y su deconvolución para el sólido carbonoso PE14

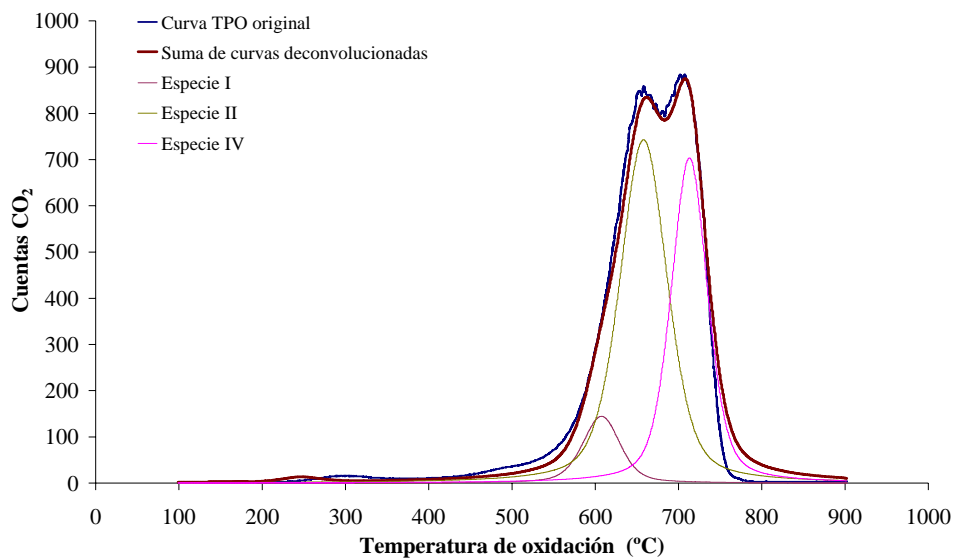


Figura V.15 Curva TPO y su deconvolución para el sólido carbonoso PE15

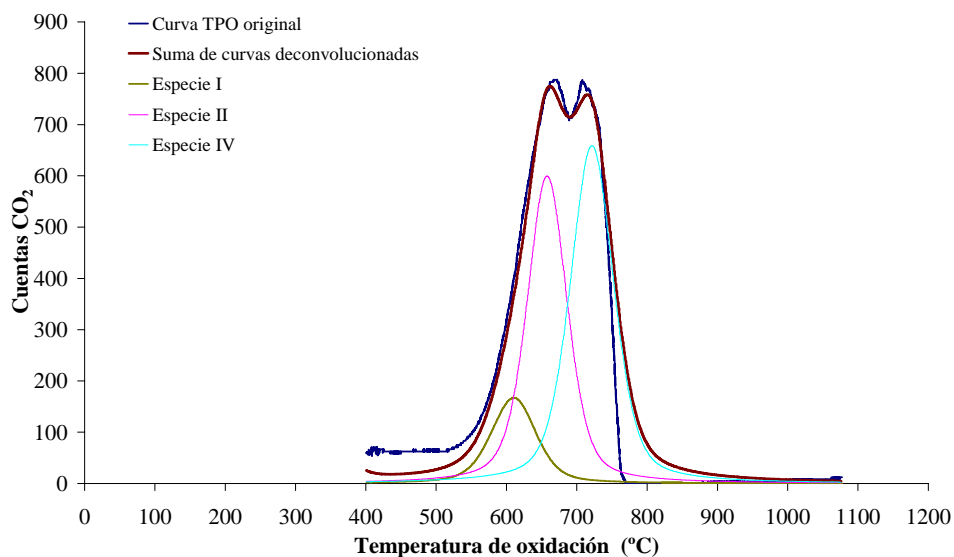


Figura V.16 Curva TPO y su deconvolución para el sólido carbonoso PE16

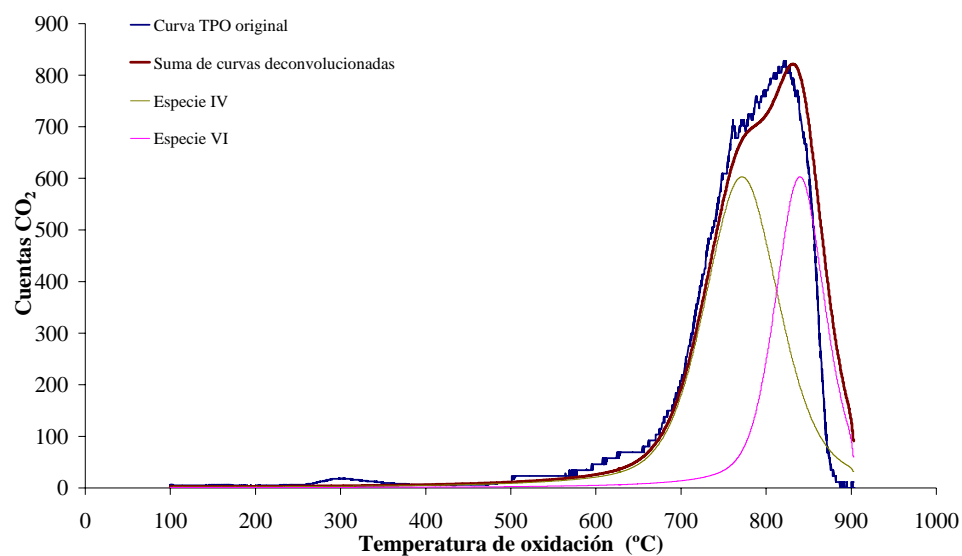


Figura V.17 Curva TPO y su deconvolución para el sólido carbonoso PE17

ANEXO VI. CURVAS TPO DE LOS SÓLIDOS CARBONOSOS TRATADOS A ALTA TEMPERATURA Y CURVAS RESULTANTES DE SU DECONVOLUCIÓN

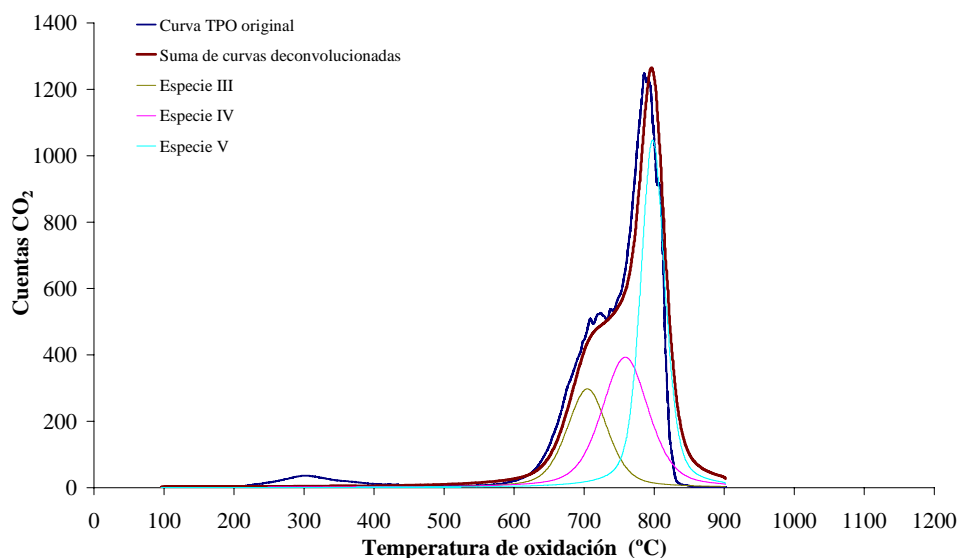


Figura VI.1 Curva TPO y su deconvolución para el sólido tratado a alta temperatura
PE9_1300

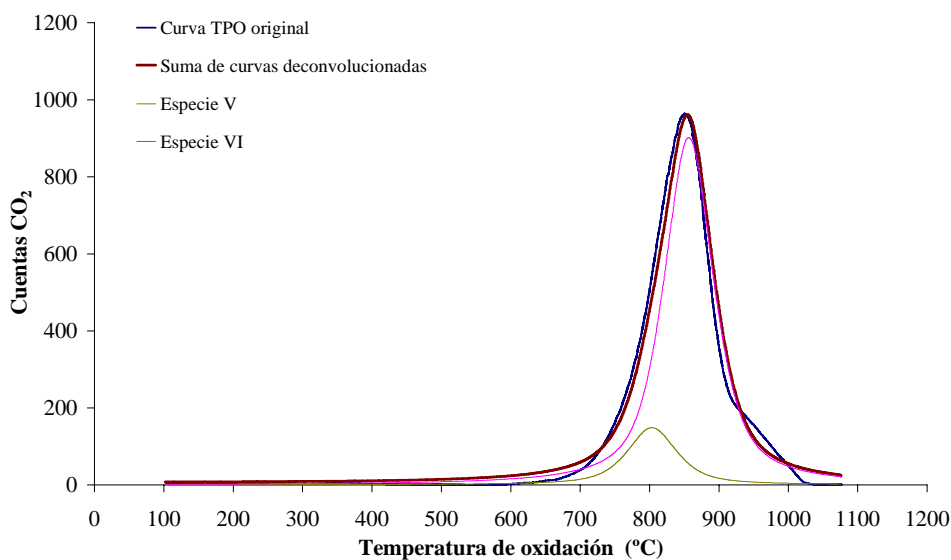


Figura VI.2 Curva TPO y su deconvolución para el sólido tratado a alta temperatura
PE9_2000

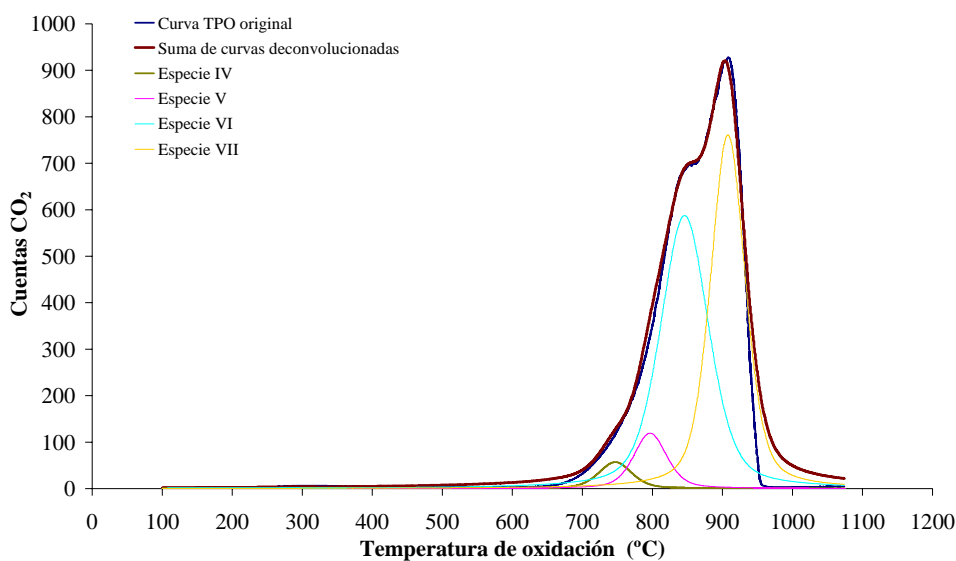


Figura VI.3 Curva TPO y su deconvolución para el sólido tratado a alta temperatura
PE9_2300

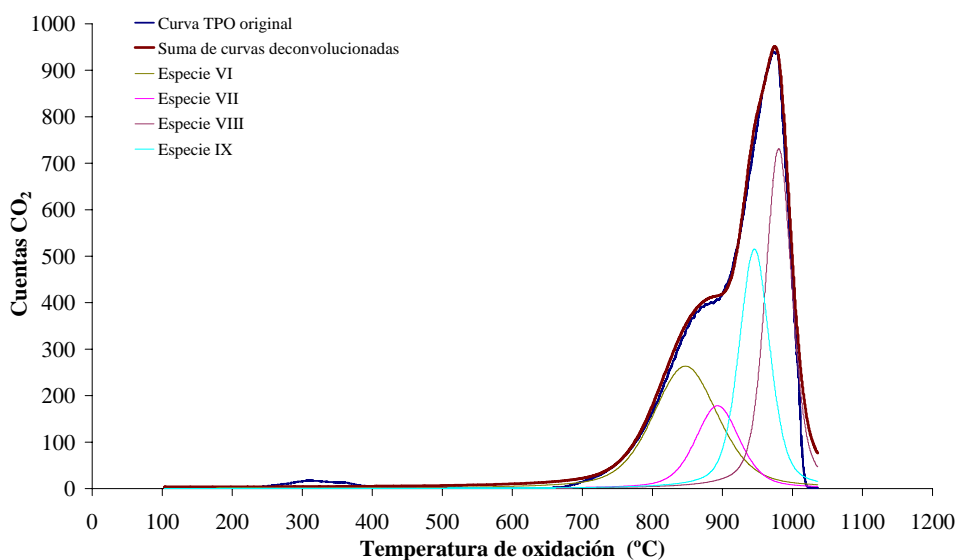


Figura VI.4 Curva TPO y su deconvolución para el sólido tratado a alta temperatura
PE9_2600

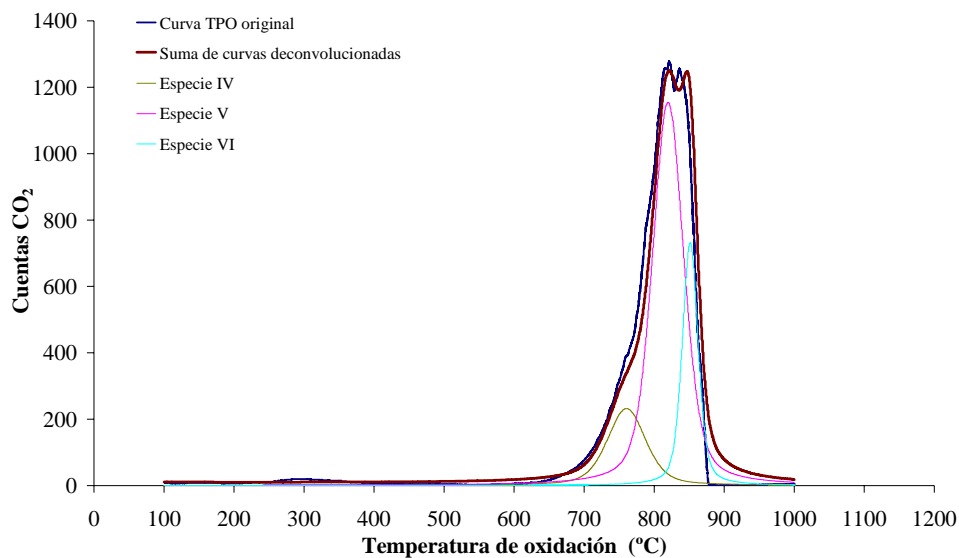


Figura VI.5 Curva TPO y su deconvolución para el sólido tratado a alta temperatura
PE12_1300

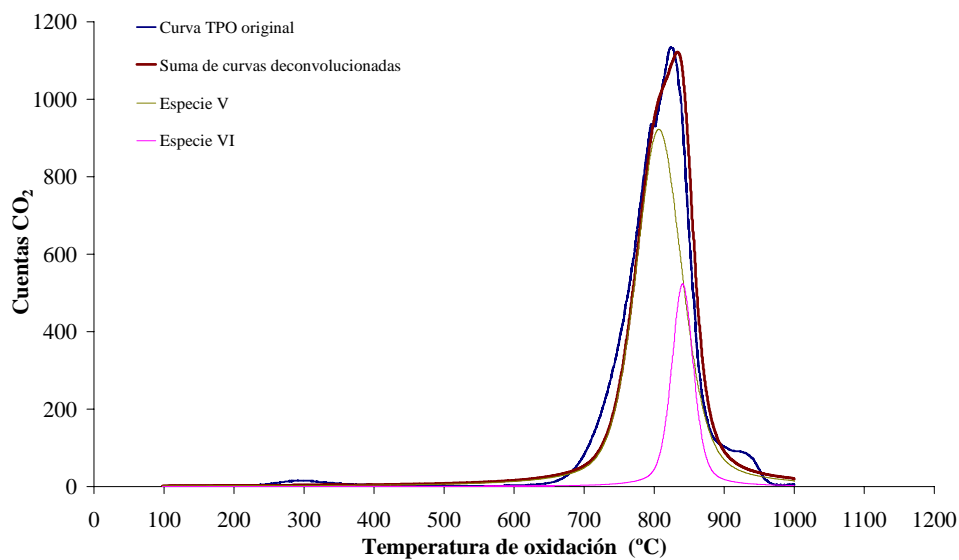


Figura VI.6 Curva TPO y su deconvolución para el sólido tratado a alta temperatura
PE12_2000

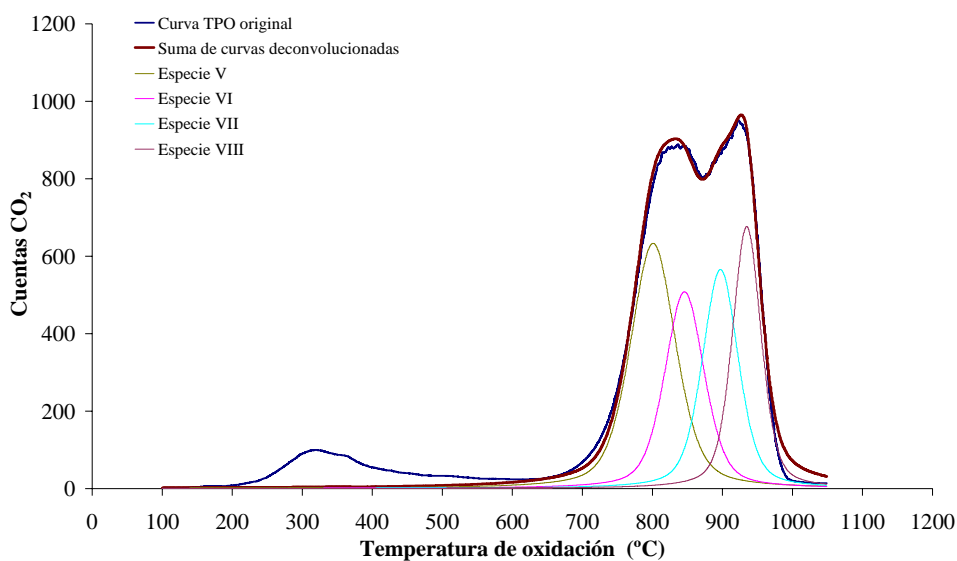


Figura VI.7 Curva TPO y su deconvolución para el sólido tratado a alta temperatura
PE12_2300

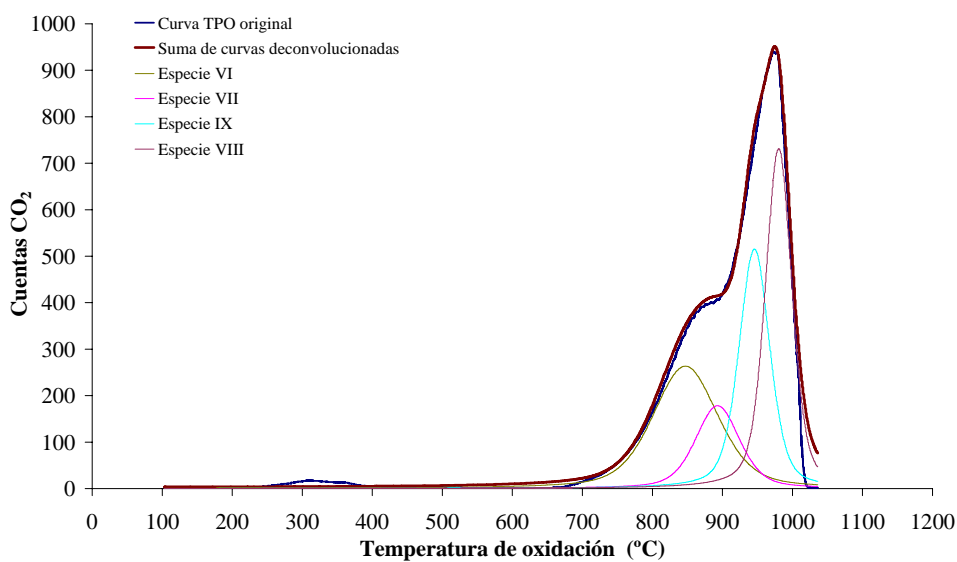


Figura VI.8 Curva TPO y su deconvolución para el sólido tratado a alta temperatura
PE12_2600

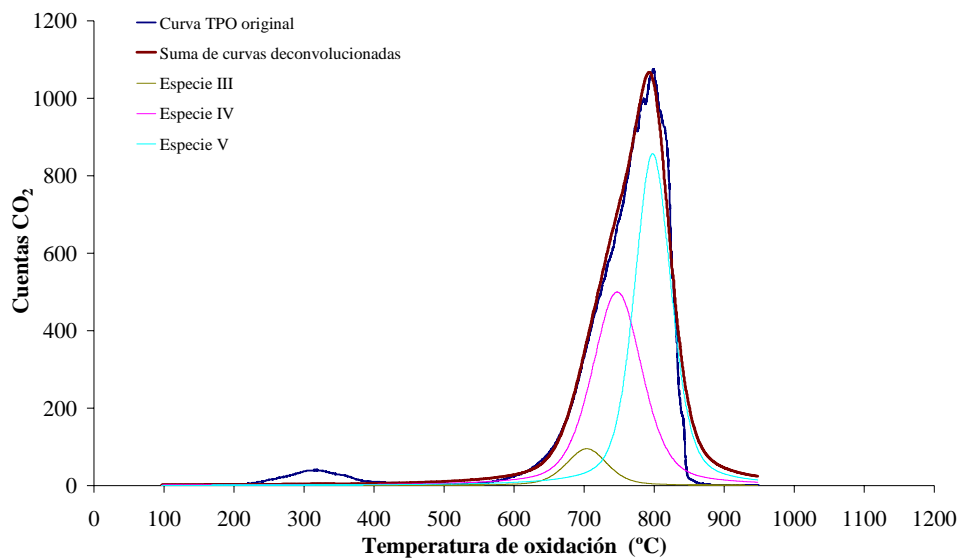


Figura VI.9 Curva TPO y su deconvolución para el sólido tratado a alta temperatura
PE13_1300

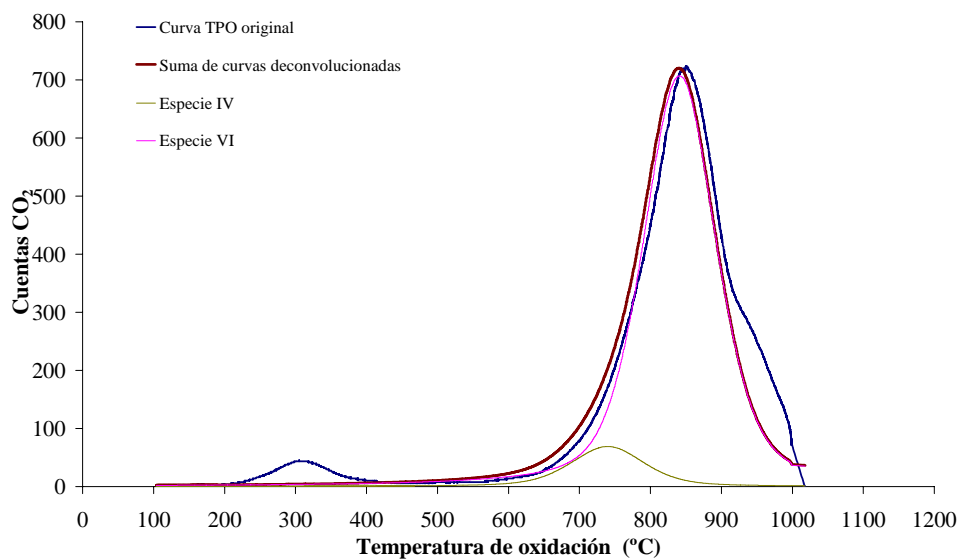


Figura VI.10 Curva TPO y su deconvolución para el sólido tratado a alta temperatura
PE13_2000

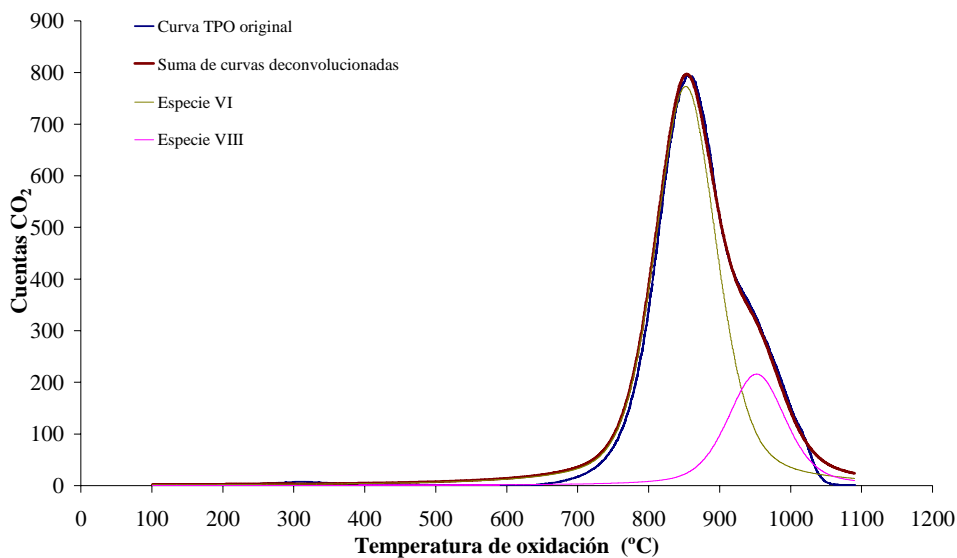


Figura VI.11 Curva TPO y su deconvolución para el sólido tratado a alta temperatura
PE13_2300

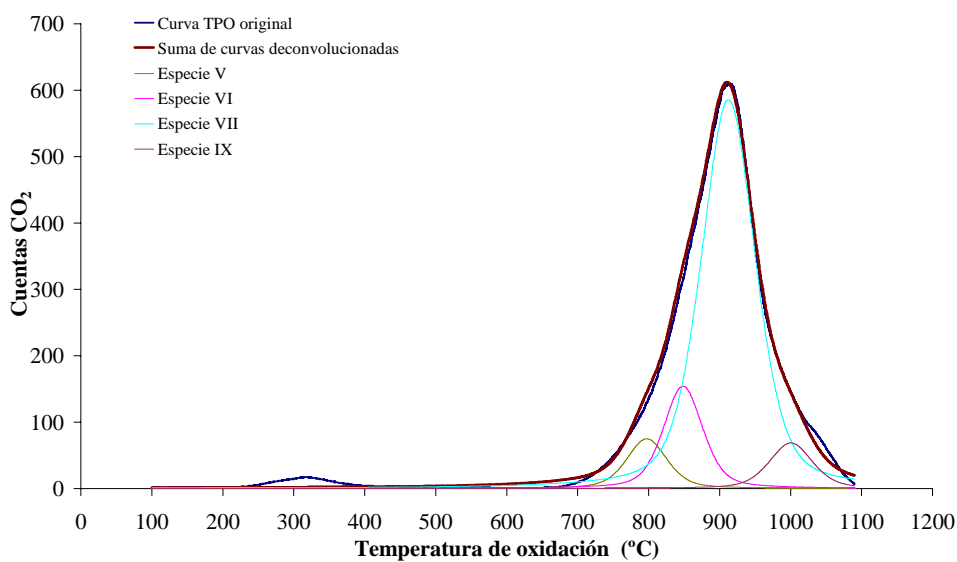
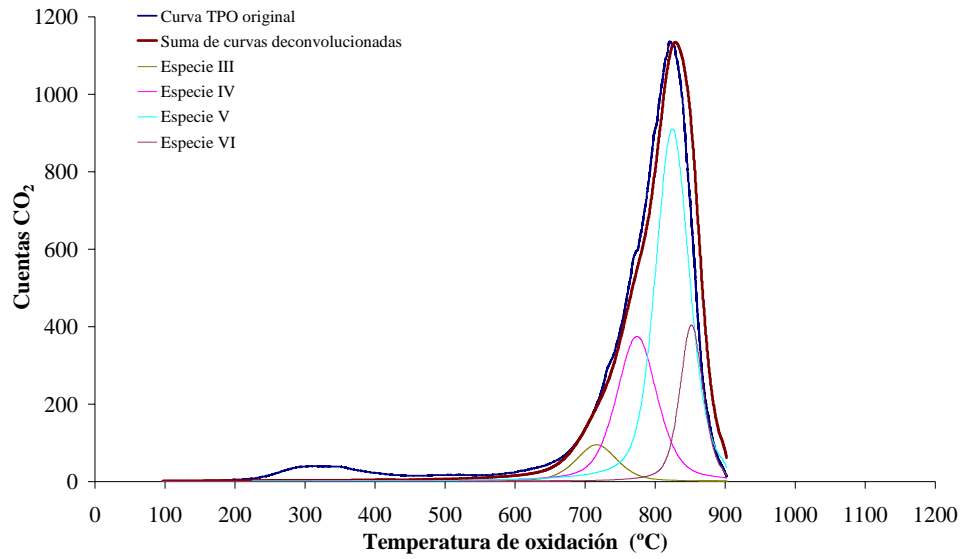
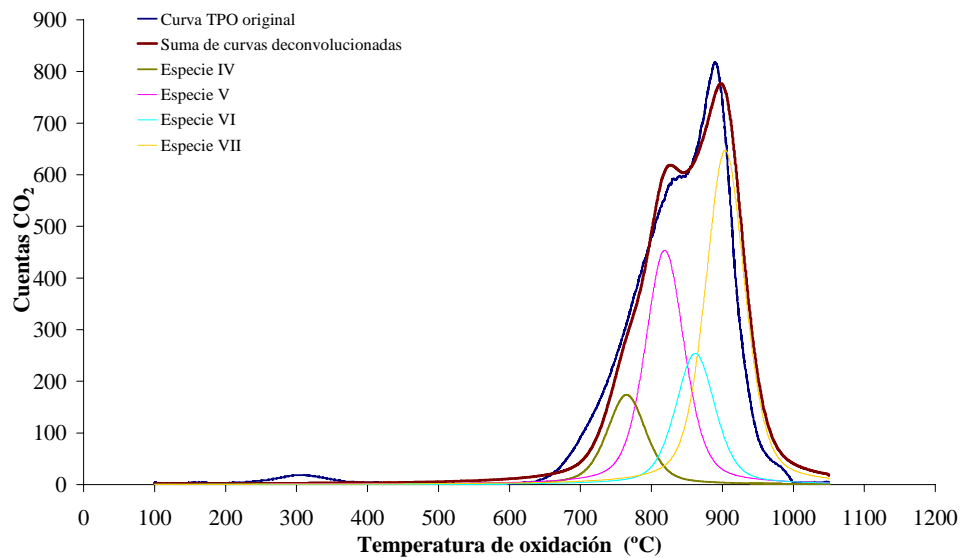


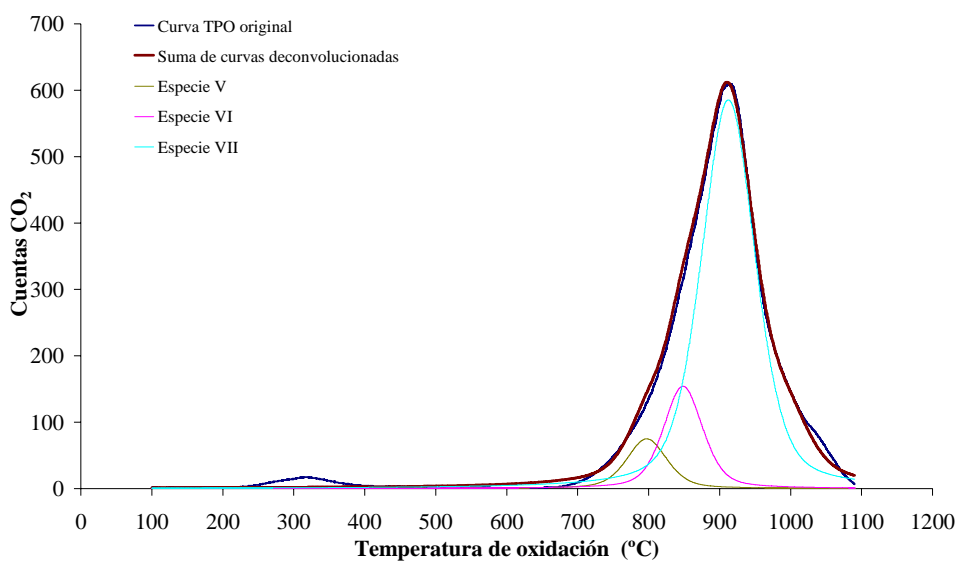
Figura VI.12 Curva TPO y su deconvolución para el sólido tratado a alta temperatura
PE13_2600



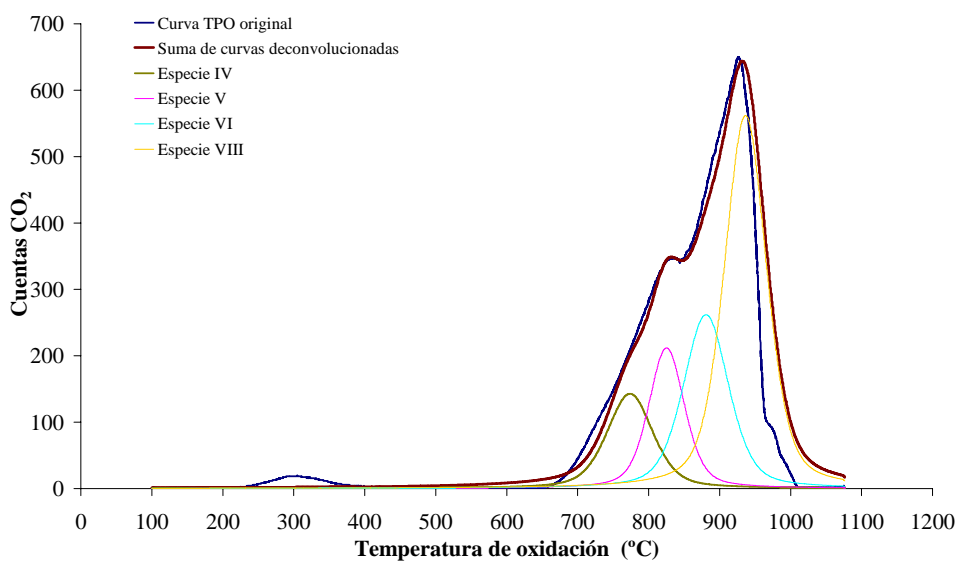
**Figura VI.13 Curva TPO y su deconvolución para el sólido tratado a alta temperatura
PE14_1300**



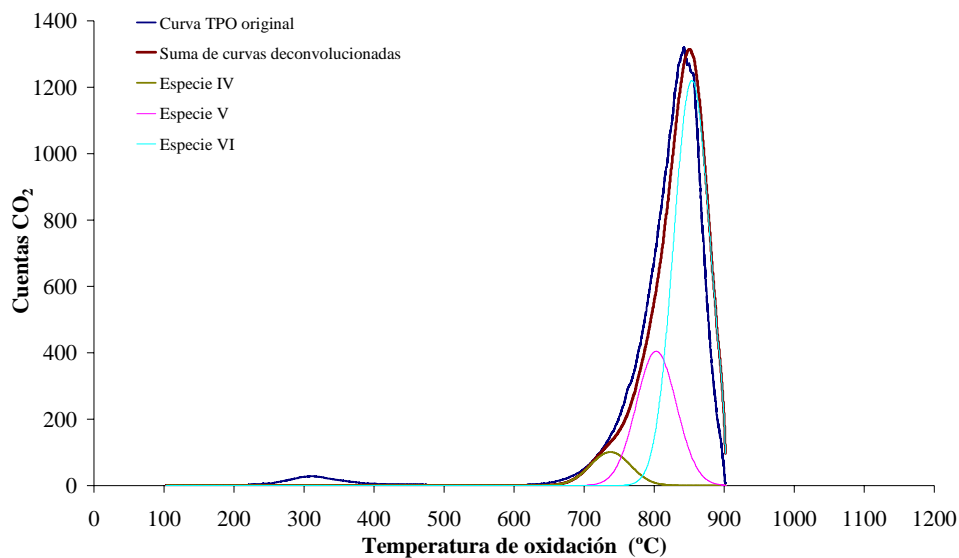
**Figura VI.14 Curva TPO y su deconvolución para el sólido tratado a alta temperatura
PE14_2000**



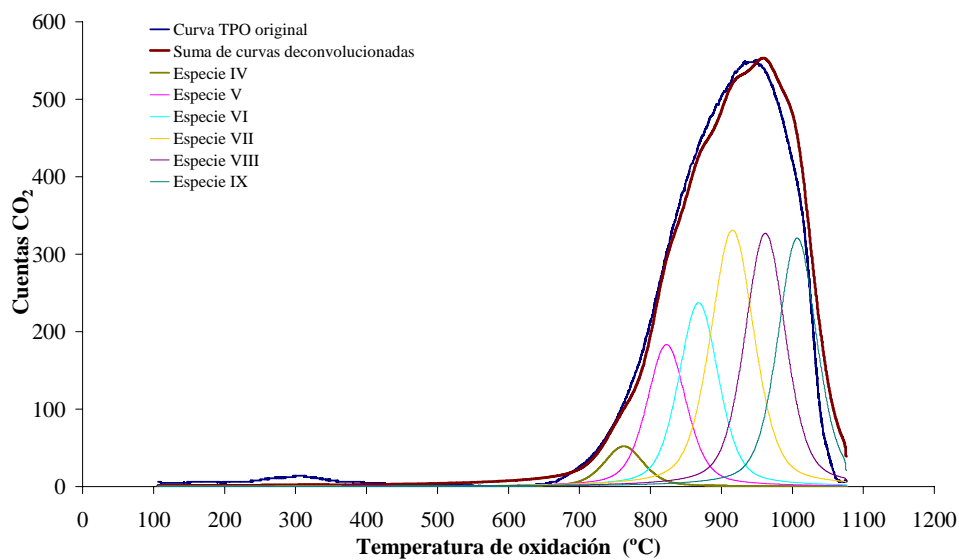
**Figura VI.15 Curva TPO y su deconvolución para el sólido tratado a alta temperatura
PE14_2300**



**Figura VI.16 Curva TPO y su deconvolución para el sólido tratado a alta temperatura
PE14_2600**



**Figura VI.17 Curva TPO y su deconvolución para el sólido tratado a alta temperatura
PE15_1300**



**Figura VI.18 Curva TPO y su deconvolución para el sólido tratado a alta temperatura
PE15_2000**

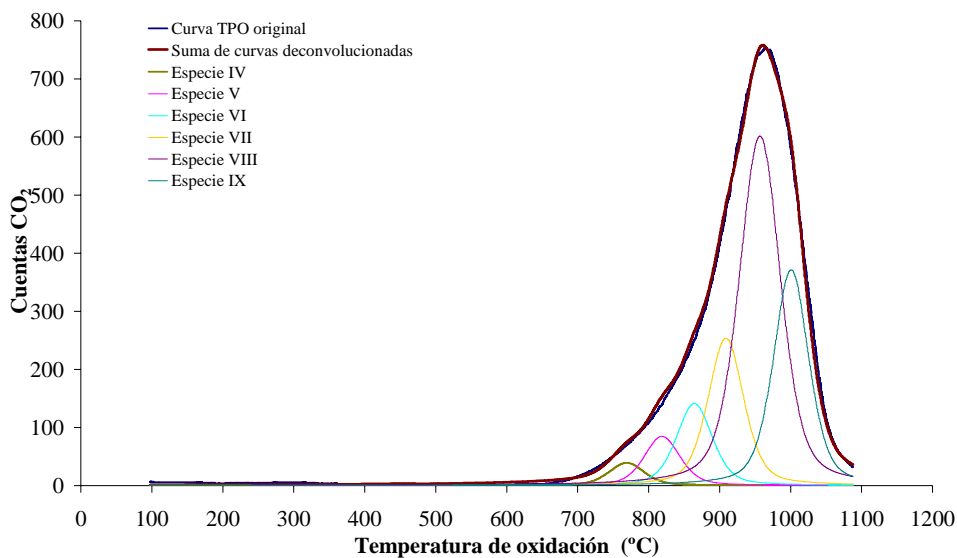


Figura VI.19 Curva TPO y su deconvolución para el sólido tratado a alta temperatura
PE15_2300

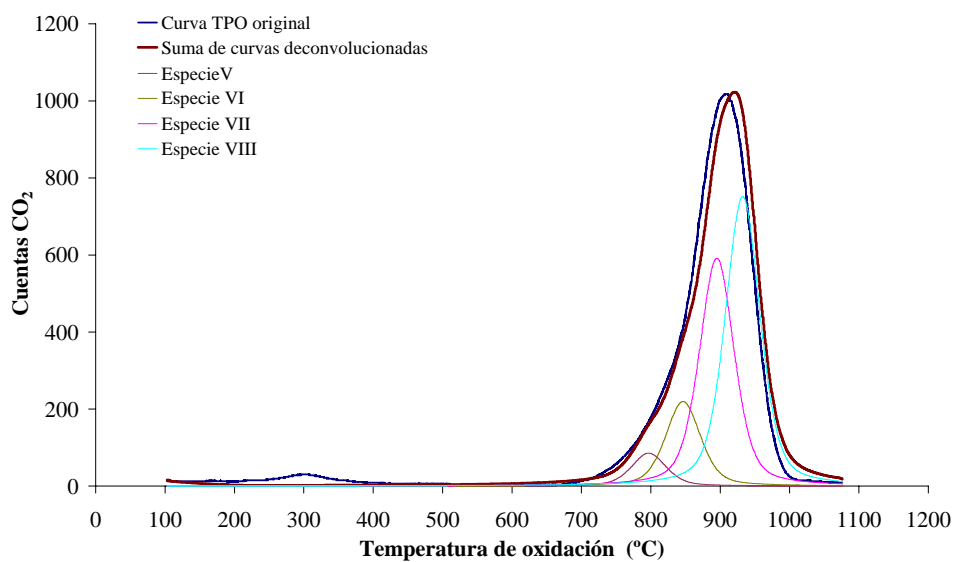
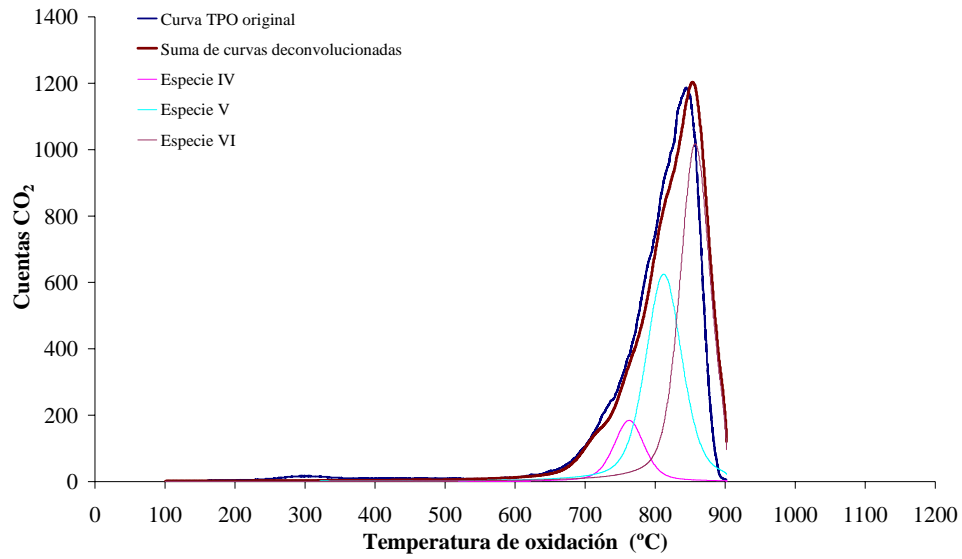
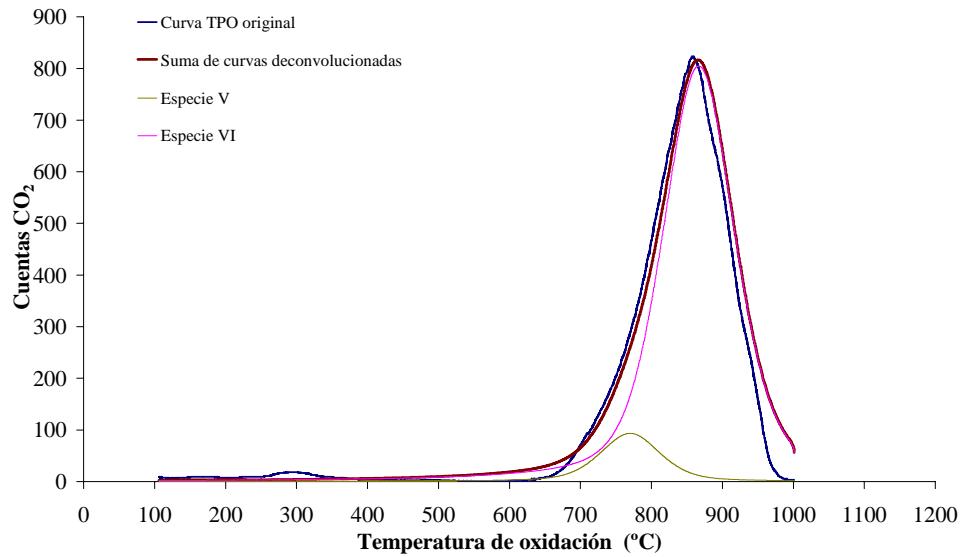


Figura VI.20 Curva TPO y su deconvolución para el sólido tratado a alta temperatura
PE15_2600



**Figura VI.21 Curva TPO y su deconvolución para el sólido tratado a alta temperatura
PE16_1300**



**Figura VI.22 Curva TPO y su deconvolución para el sólido tratado a alta temperatura
PE16_2000**

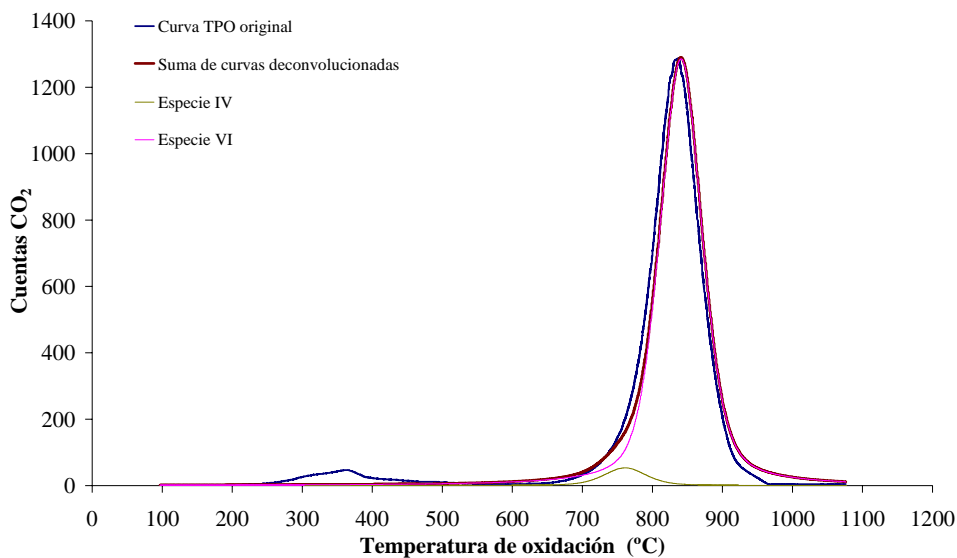


Figura VI.23 Curva TPO y su deconvolución para el sólido tratado a alta temperatura
PE16_2300

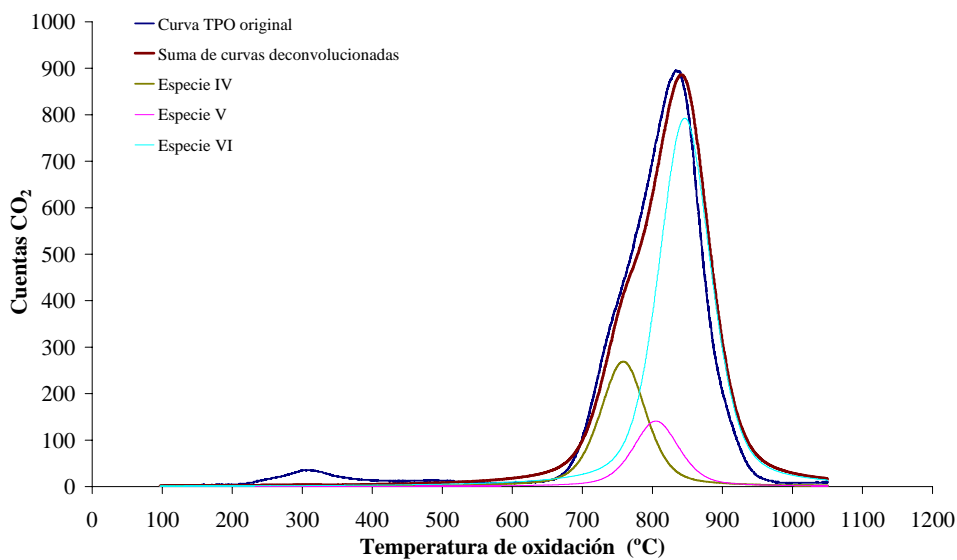
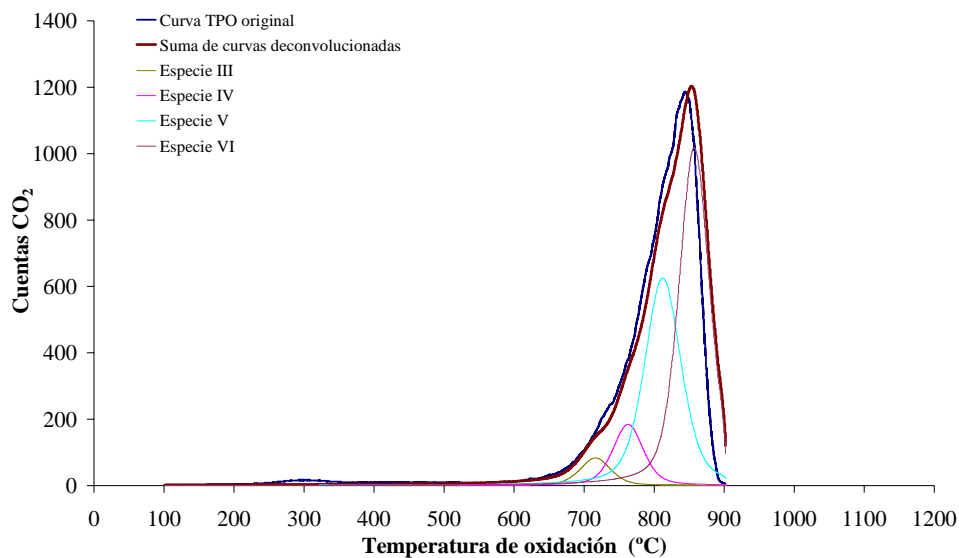
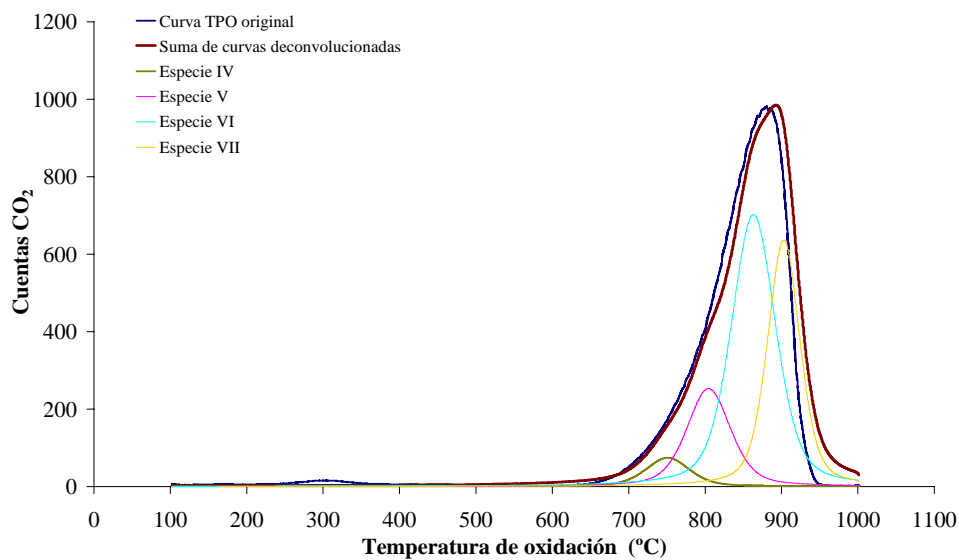


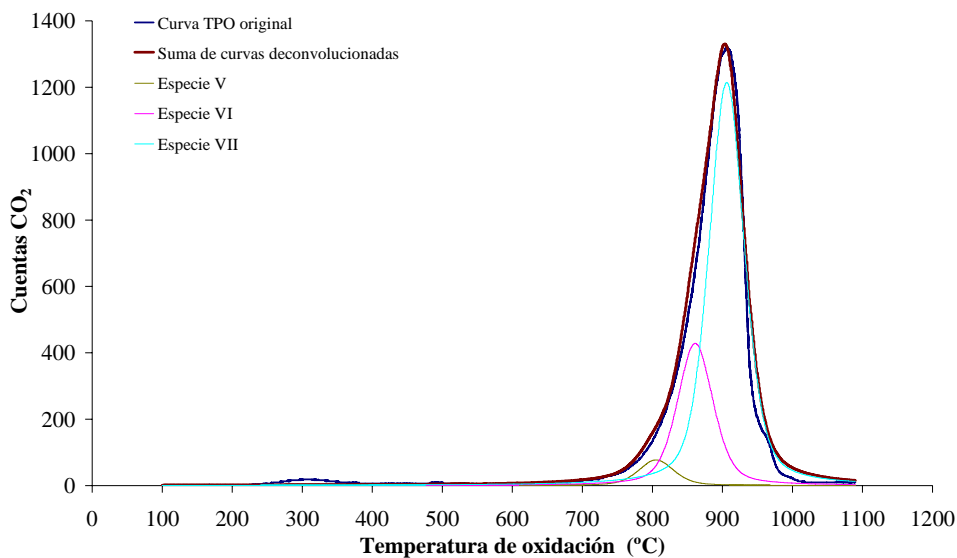
Figura VI.24 Curva TPO y su deconvolución para el sólido tratado a alta temperatura
PE16_2600



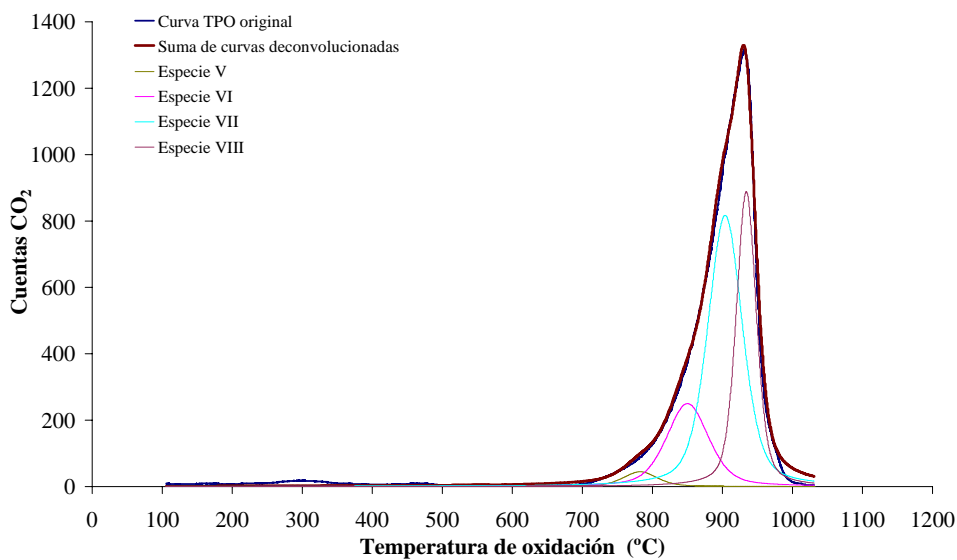
**Figura VI.25 Curva TPO y su deconvolución para el sólido tratado a alta temperatura
PE17_1300**



**Figura VI.26 Curva TPO y su deconvolución para el sólido tratado a alta temperatura
PE17_2000**



**Figura VI.27 Curva TPO y su deconvolución para el sólido tratado a alta temperatura
PE17_2300**



**Figura VI.28 Curva TPO y su deconvolución para el sólido tratado a alta temperatura
PE17_2600**

ANEXO VII. CURVAS TG Y DTG DE LOS SÓLIDOS CARBONOSOS

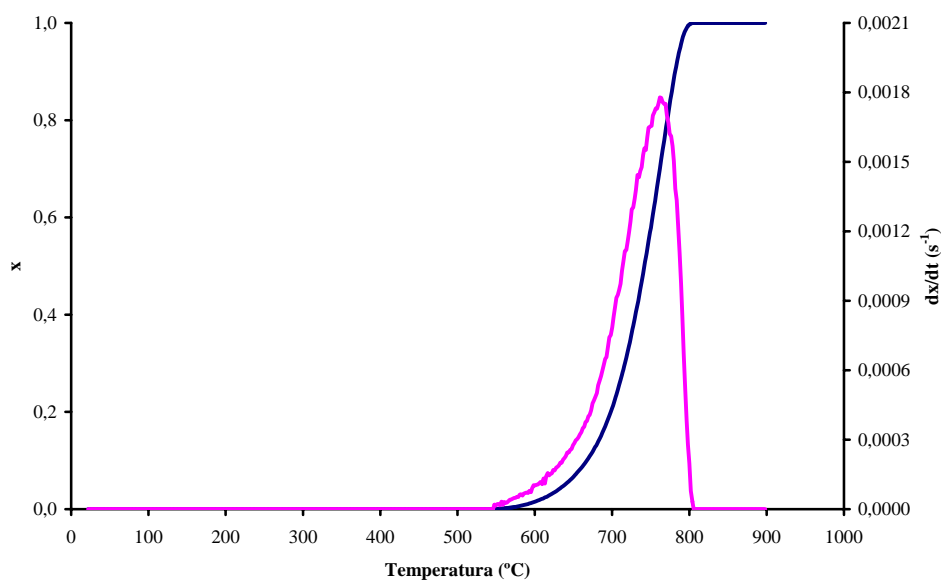


Figura VII.1 Curva TG y DTG del sólido carbonoso PE1

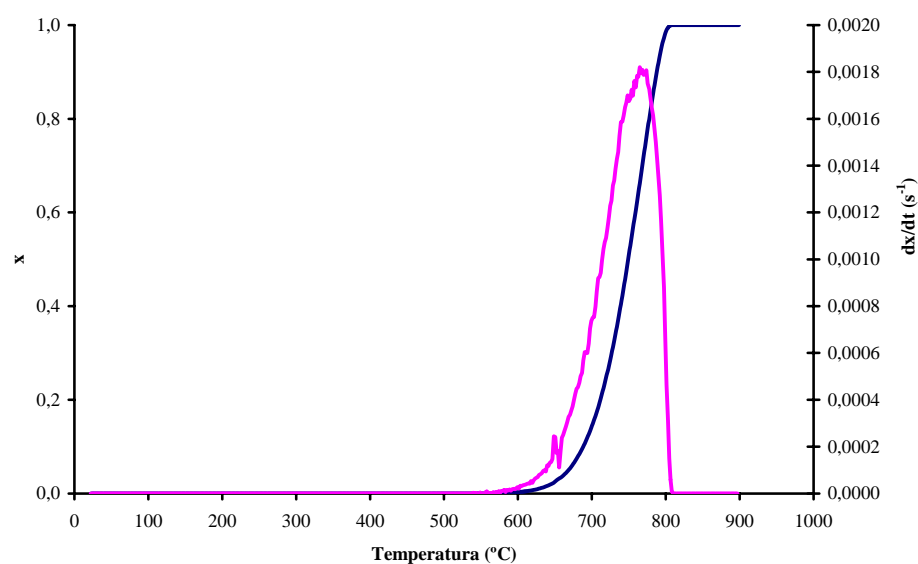


Figura VII.2 Curva TG y DTG del sólido carbonoso PE2

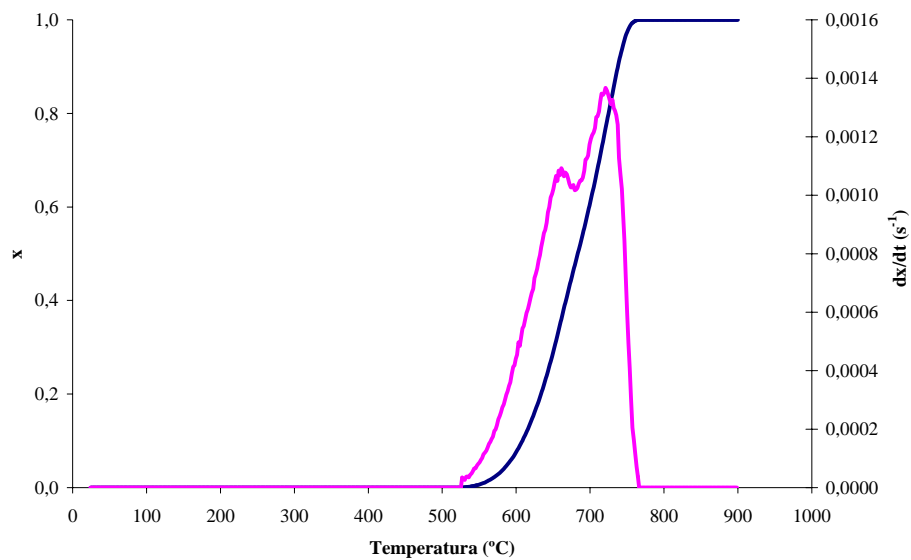


Figura VII.3 Curva TG y DTG del sólido carbonoso PE3

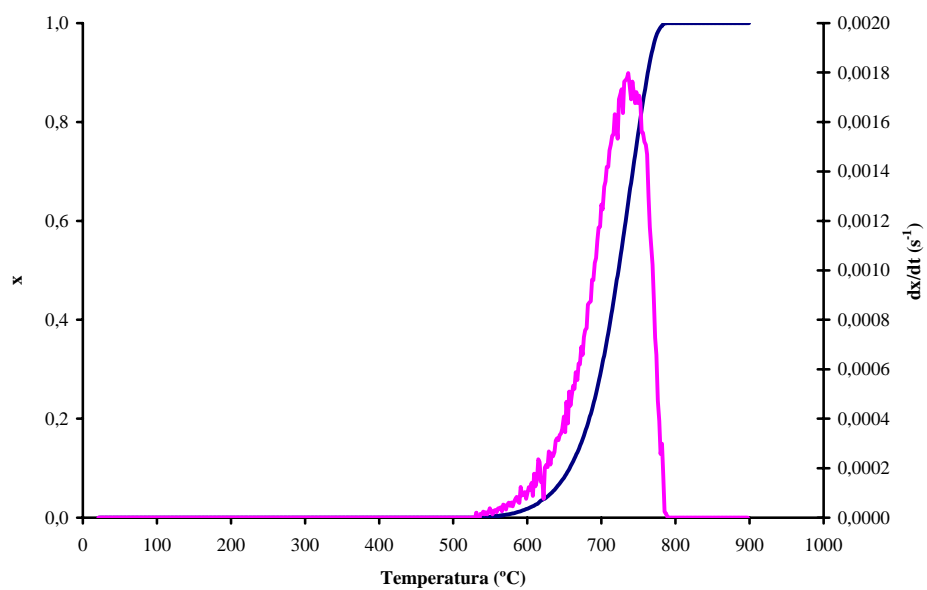


Figura VII.4 Curva TG y DTG del sólido carbonoso PE4

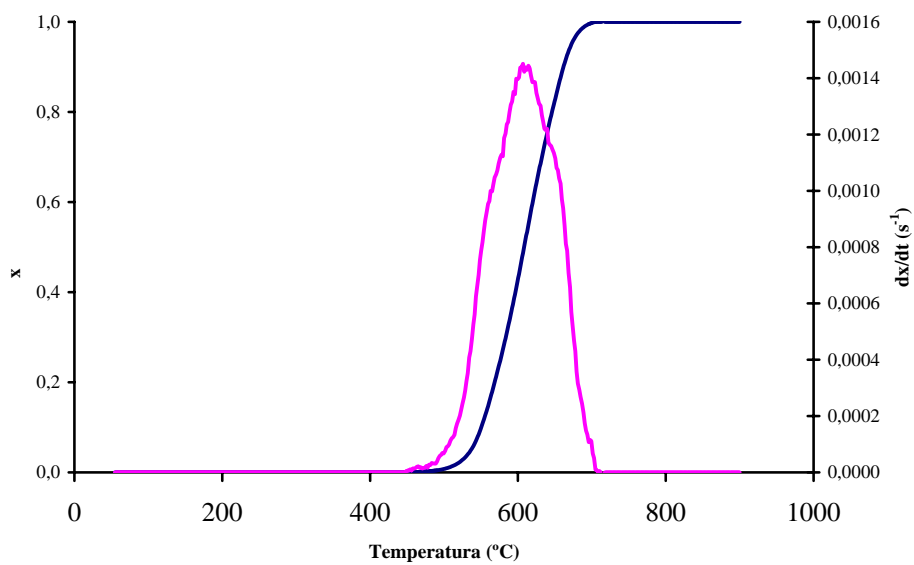


Figura VII.5 Curva TG y DTG del sólido carbonoso PE5

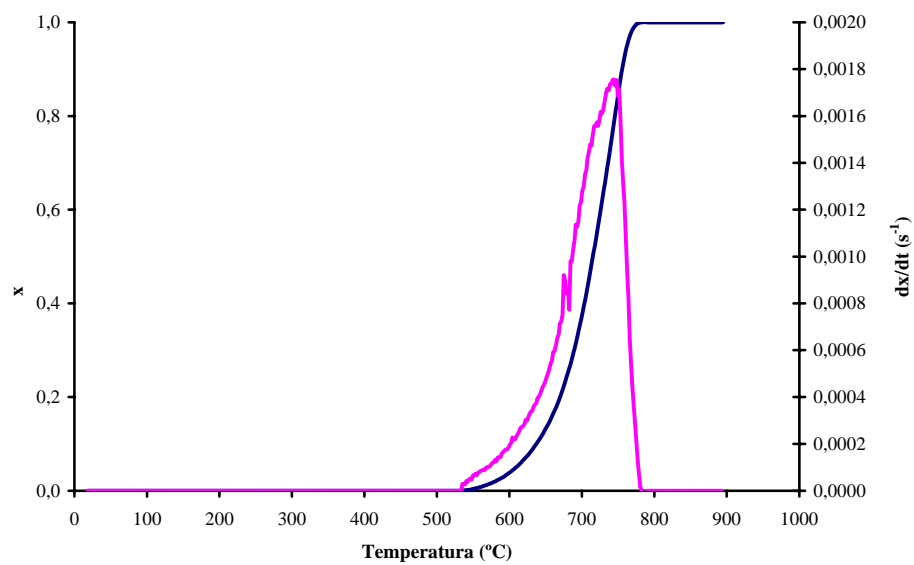


Figura VII.6 Curva TG y DTG del sólido carbonoso PE6

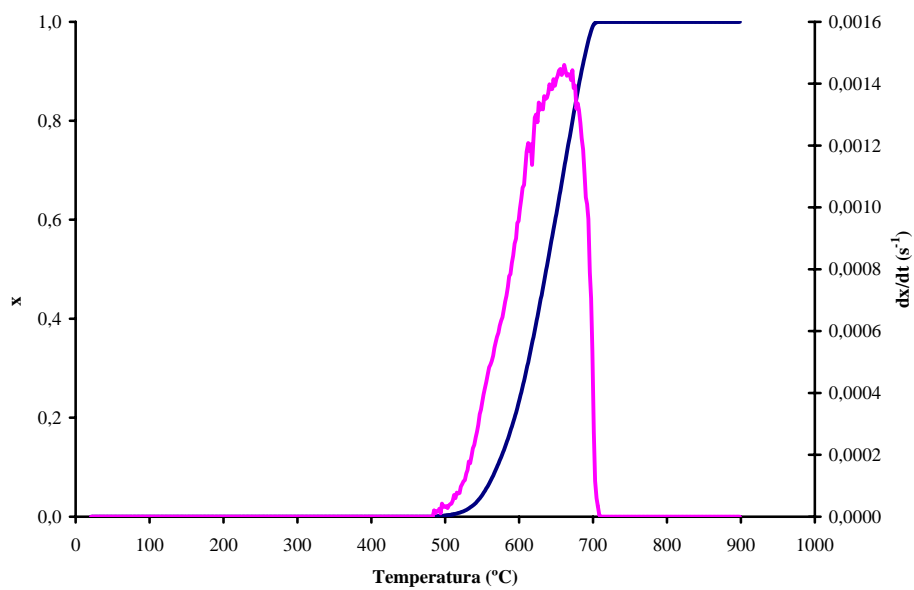


Figura VII.7 Curva TG y DTG del sólido carbonoso PE7

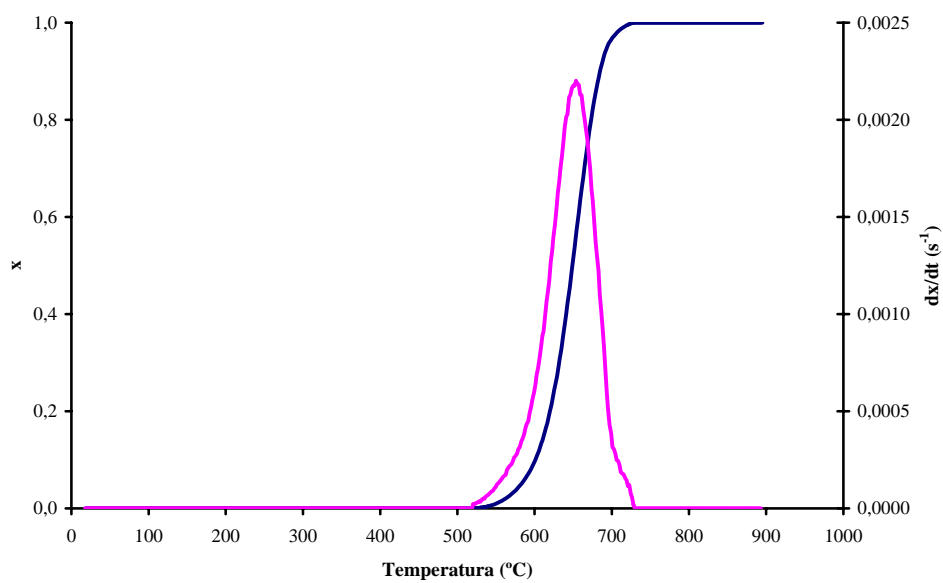


Figura VII.8 Curva TG y DTG del sólido carbonoso PE8

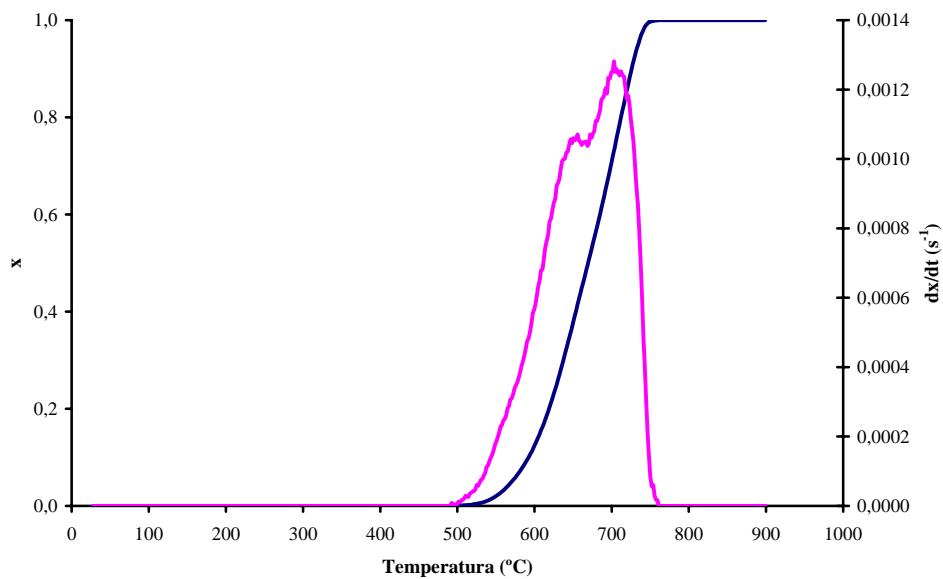


Figura VII.9 Curva TG y DTG del sólido carbonoso PE9

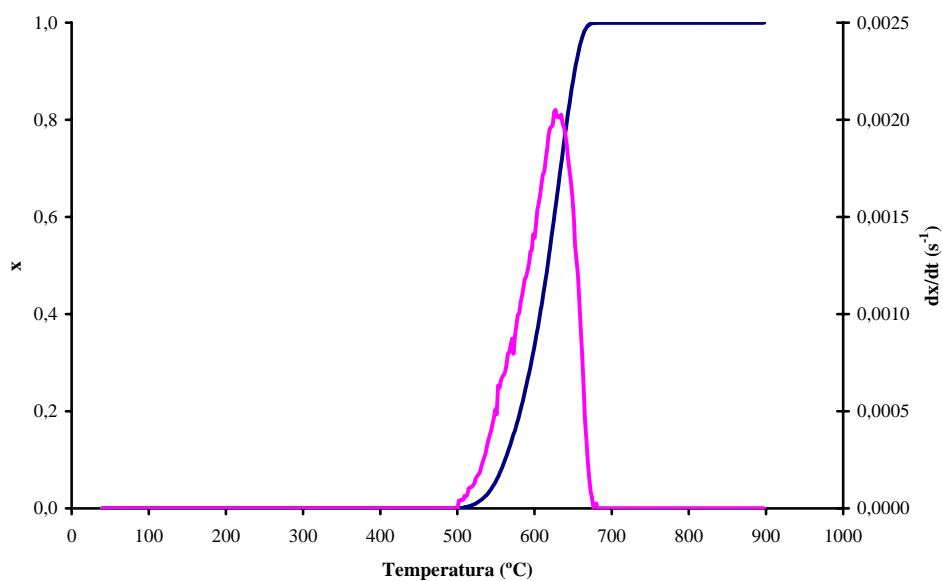


Figura VII.10 Curva TG y DTG del sólido carbonoso PE10

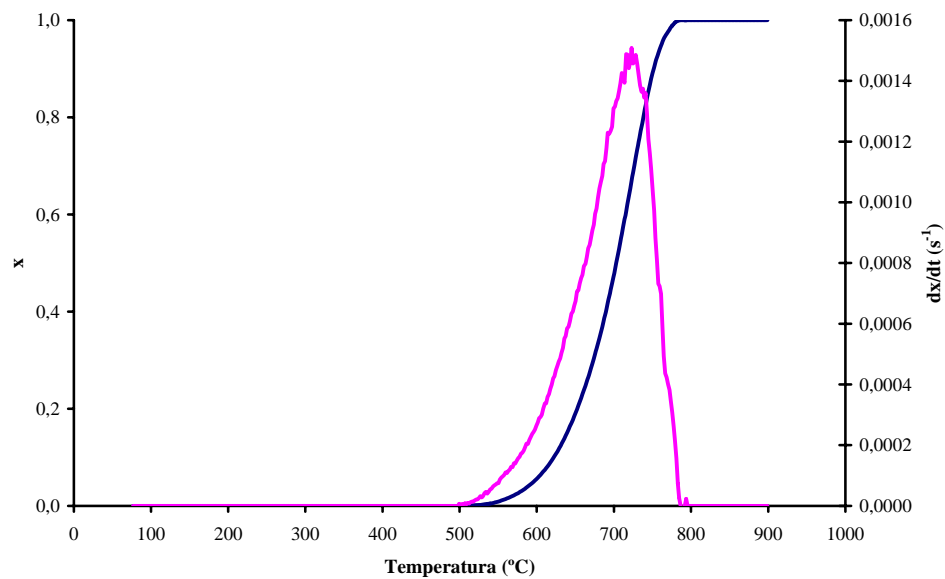


Figura VII.11 Curva TG y DTG del sólido carbonoso PE11

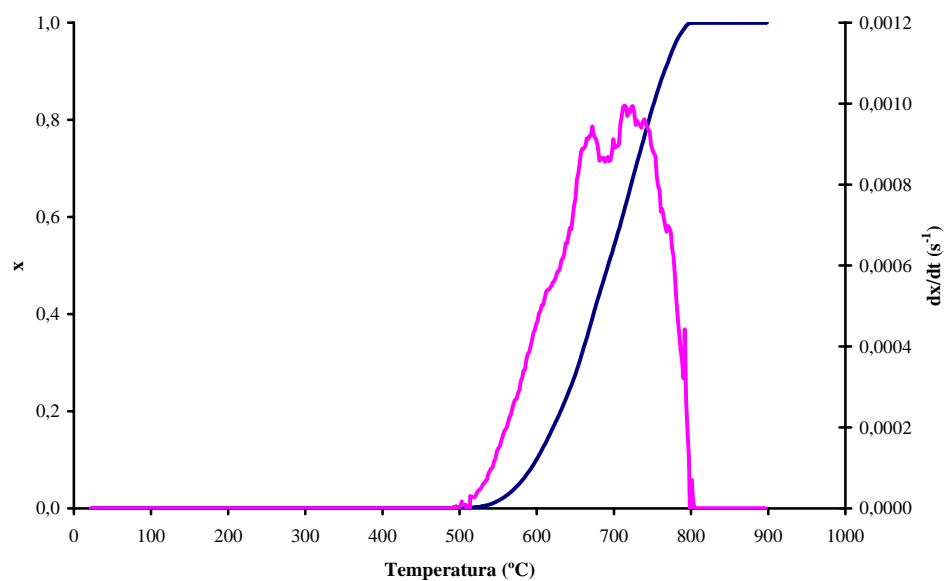


Figura VII.12 Curva TG y DTG del sólido carbonoso PE12

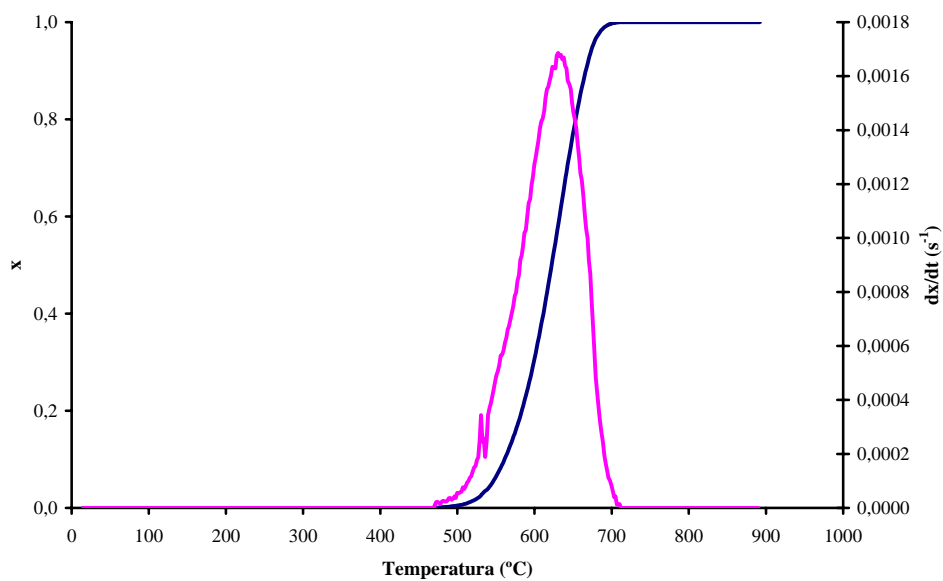


Figura VII.13 Curva TG y DTG del sólido carbonoso PE13

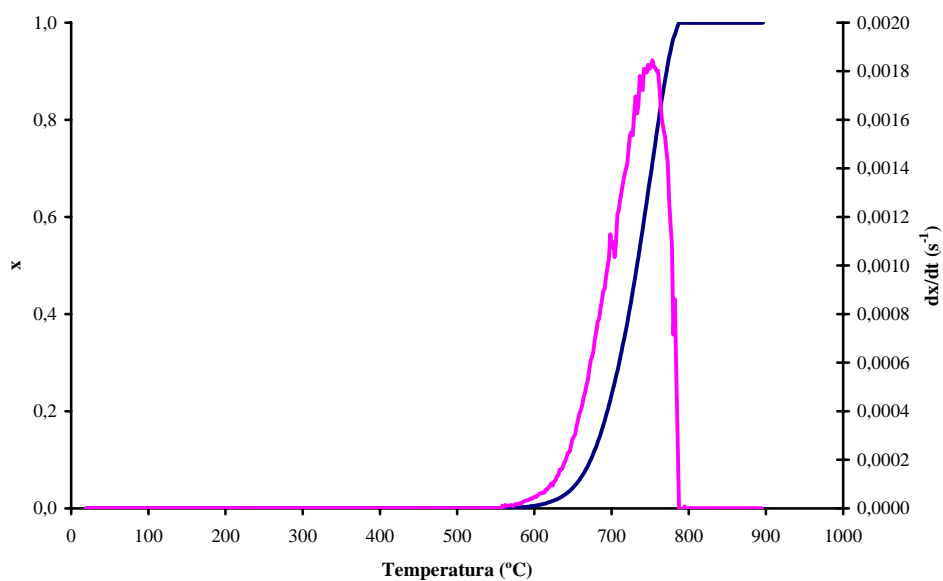


Figura VII.14 Curva TG y DTG del sólido carbonoso PE14

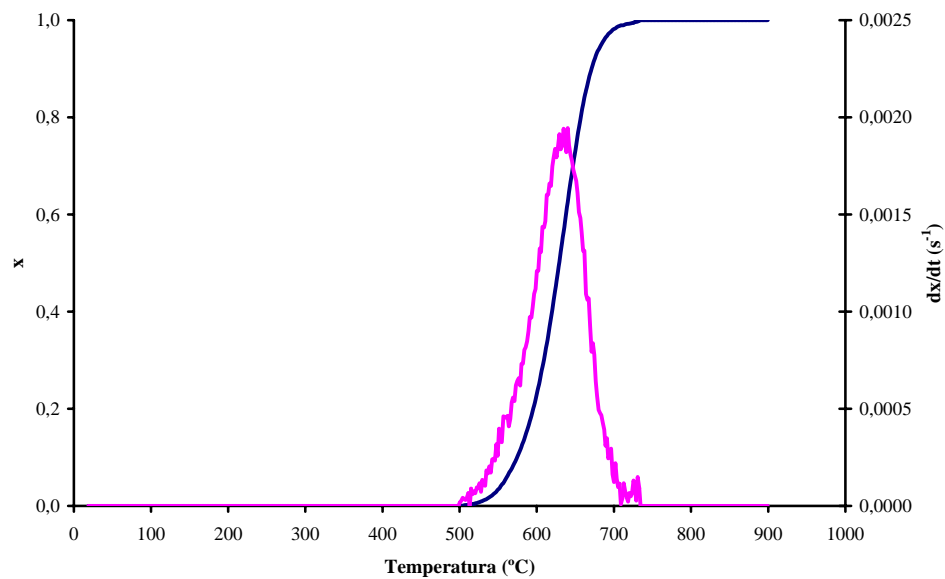


Figura VII.15 Curva TG y DTG del sólido carbonoso PE15

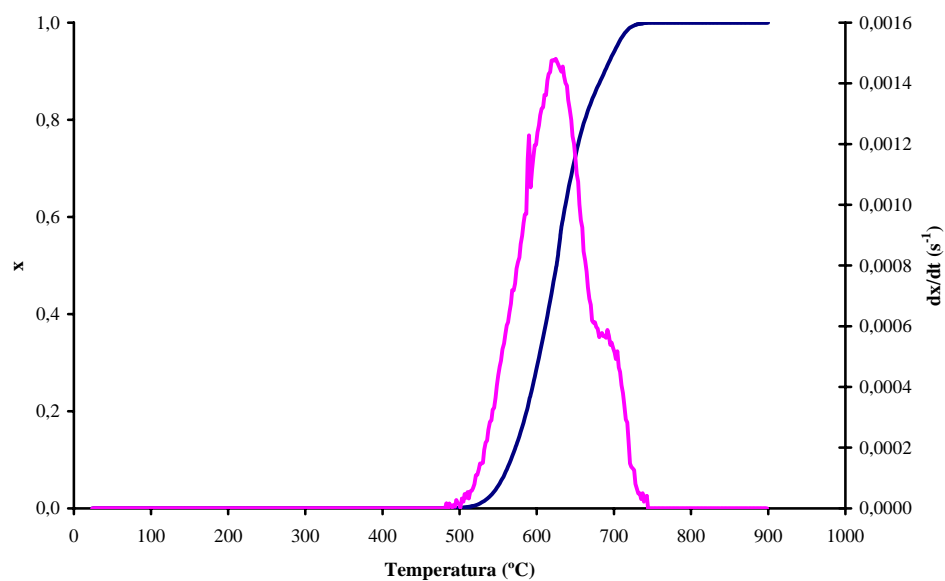


Figura VII.16 Curva TG y DTG del sólido carbonoso PE16

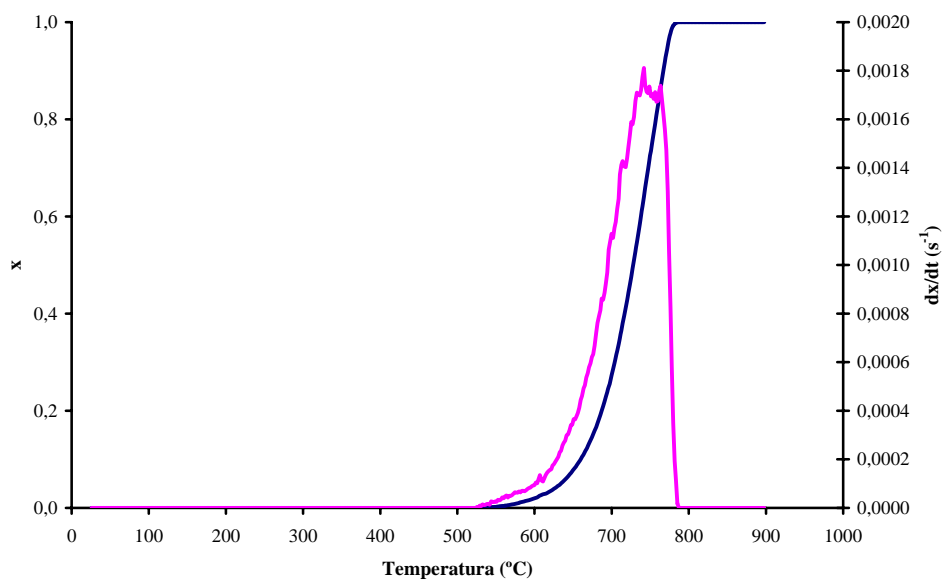


Figura VII.17 Curva TG y DTG del sólido carbonoso PE17

ANEXO VIII. CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS EXPERIMENTALES Y CALCULADAS CON EL MODELO CINÉTICO

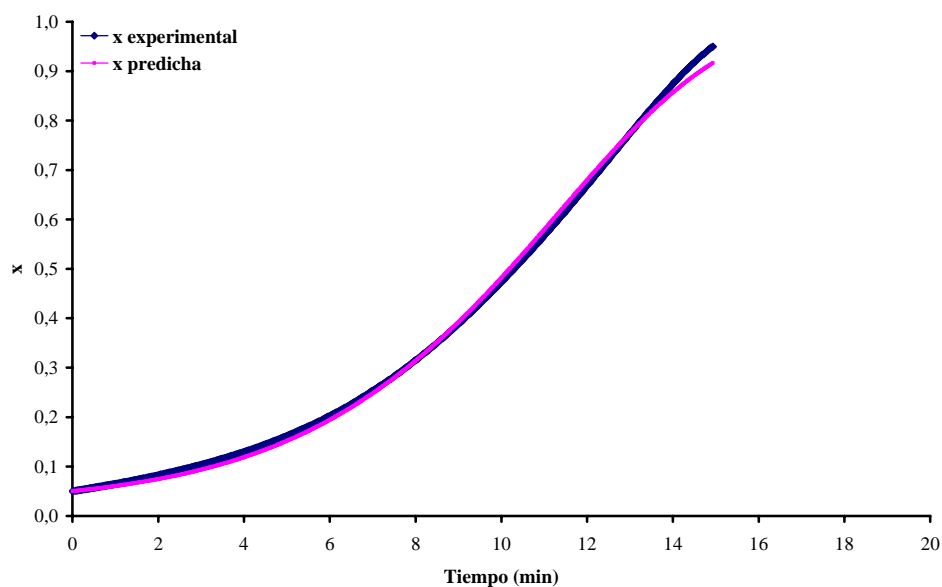


Figura VIII.1 Comparación entre la curva termogravimétrica experimental y la calculada a partir del modelo cinético de primer orden para la muestra PE1.

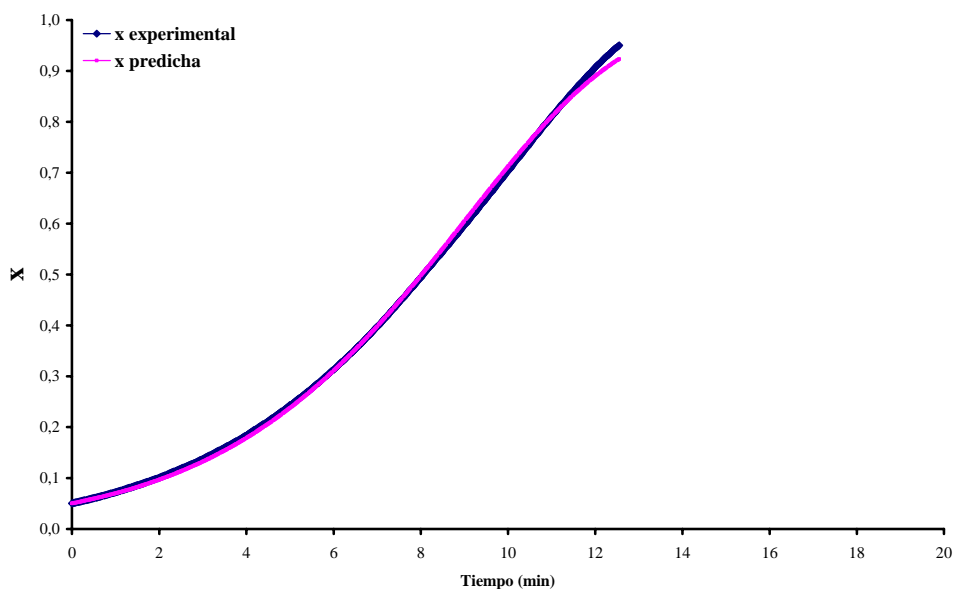


Figura VIII.2 Comparación entre la curva termogravimétrica experimental y la calculada a partir del modelo cinético de primer orden para la muestra PE2

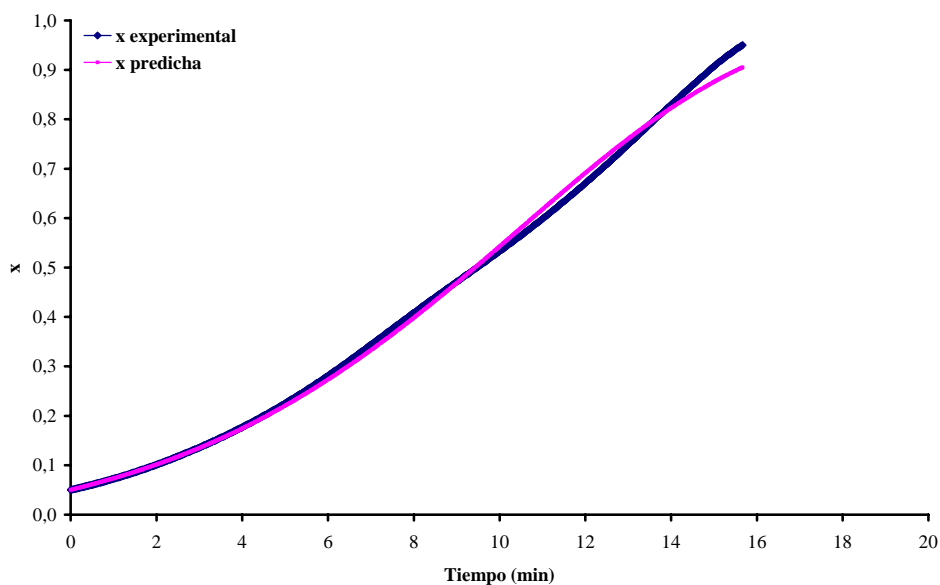


Figura VIII.3 Comparación entre la curva termogravimétrica experimental y la calculada a partir del modelo cinético de primer orden para la muestra PE3

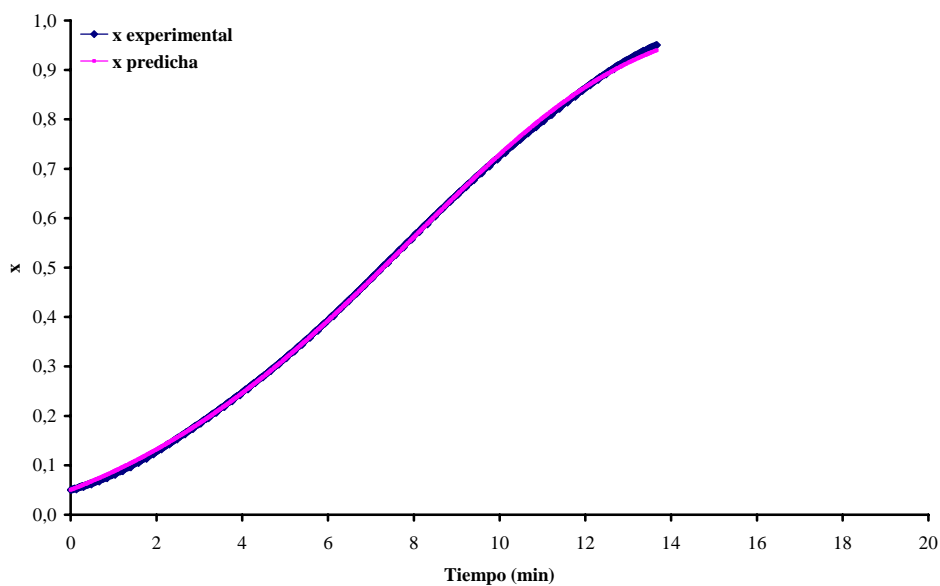


Figura VIII.4 Comparación entre la curva termogravimétrica experimental y la calculada a partir del modelo cinético de primer orden para la muestra PE4

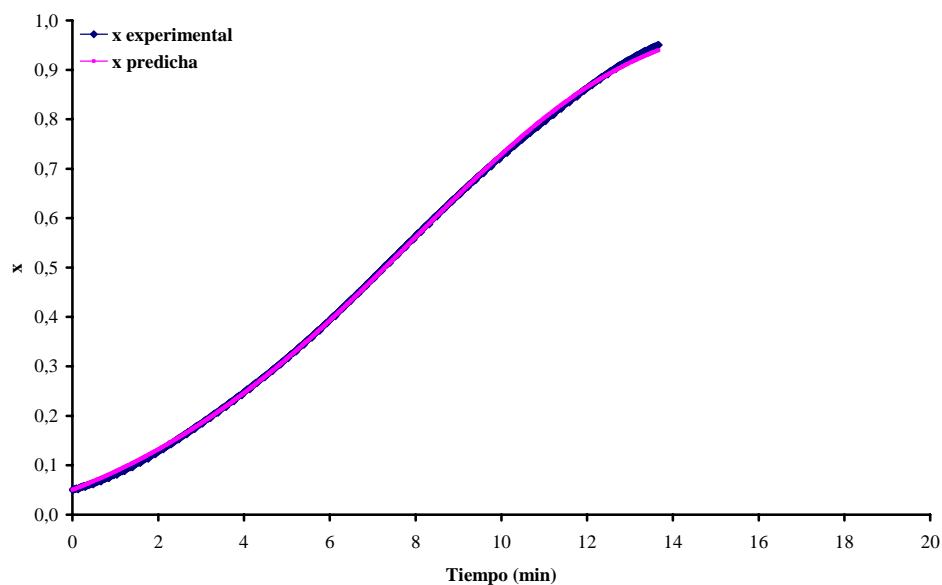


Figura VIII.5 Comparación entre la curva termogravimétrica experimental y la calculada a partir del modelo cinético de primer orden para la muestra PE5

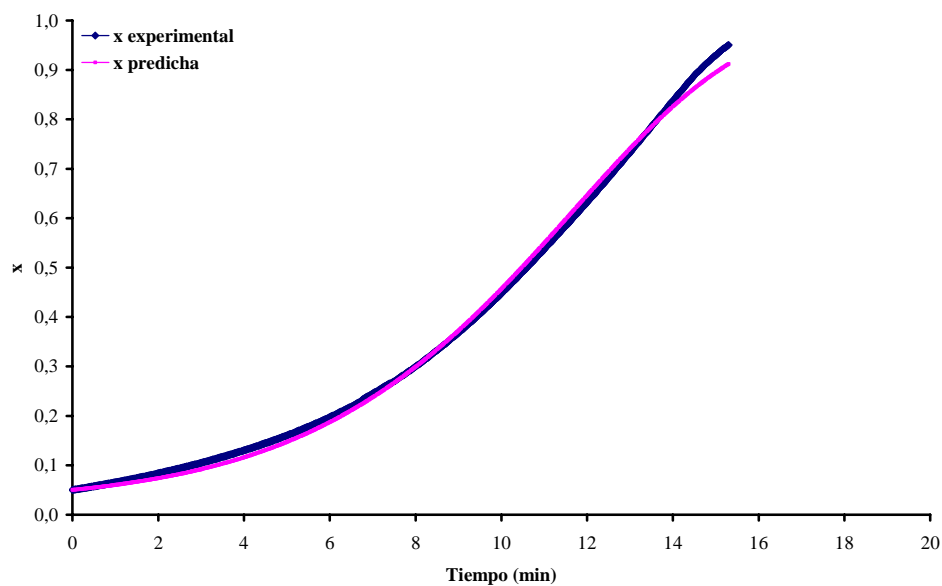


Figura VIII.6 Comparación entre la curva termogravimétrica experimental y la calculada a partir del modelo cinético de primer orden para la muestra PE6

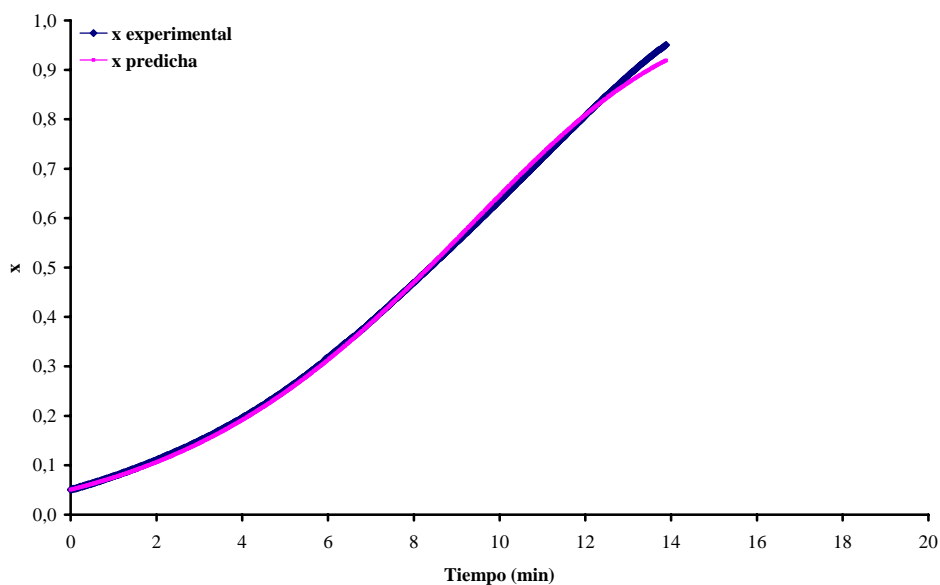


Figura VIII.7 Comparación entre la curva termogravimétrica experimental y la calculada a partir del modelo cinético de primer orden para la muestra PE7

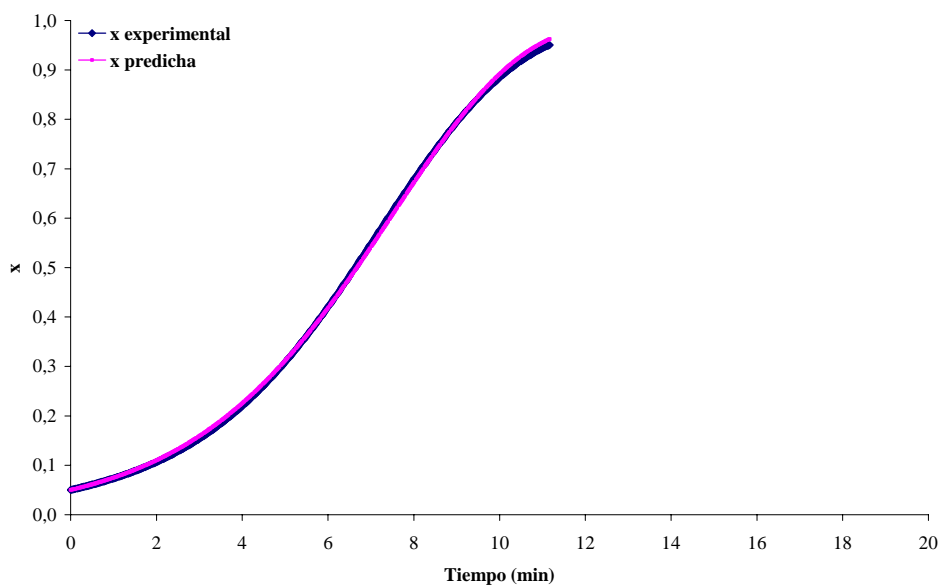


Figura VIII.8 Comparación entre la curva termogravimétrica experimental y la calculada a partir del modelo cinético de primer orden para la muestra PE8

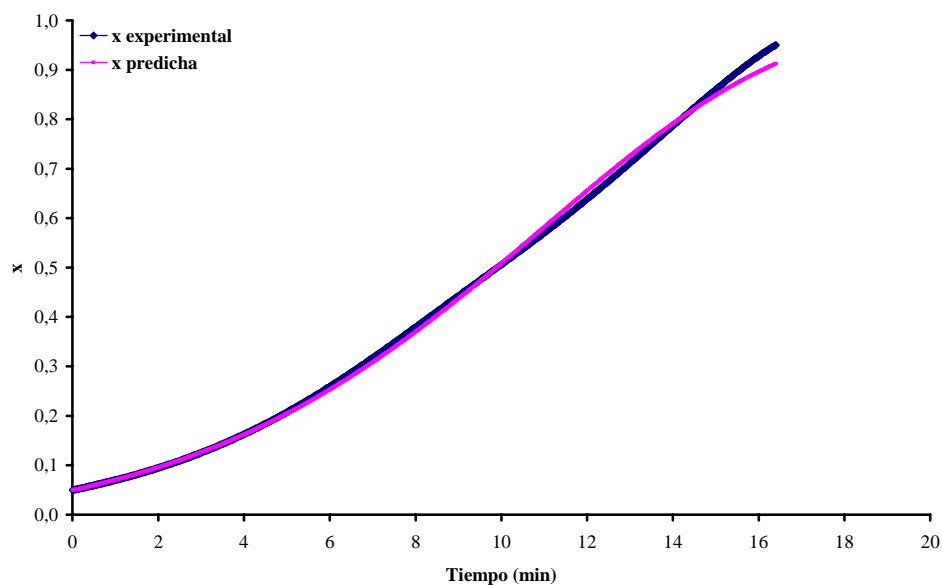


Figura VIII.9 Comparación entre la curva termogravimétrica experimental y la calculada a partir del modelo cinético de primer orden para la muestra PE9

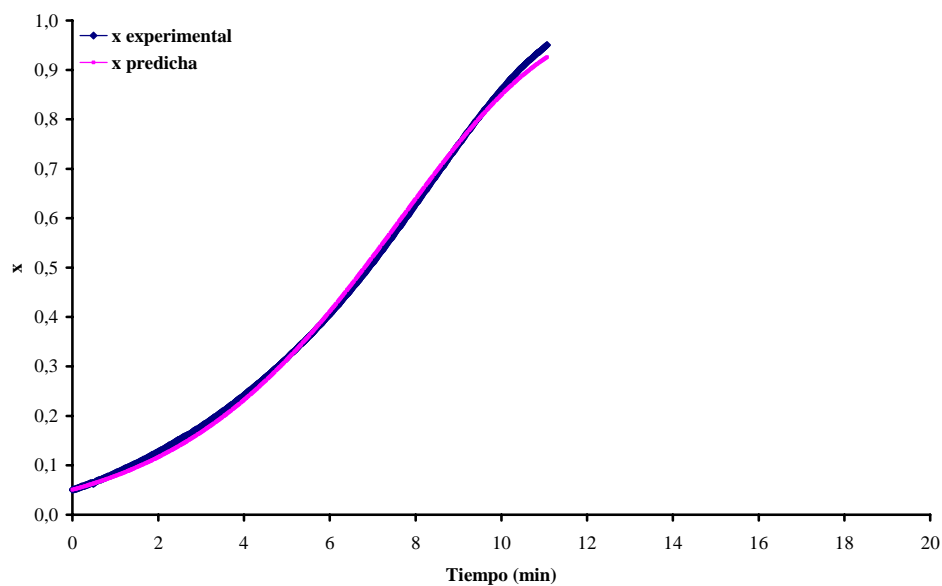


Figura VIII.10 Comparación entre la curva termogravimétrica experimental y la calculada a partir del modelo cinético de primer orden para la muestra PE10

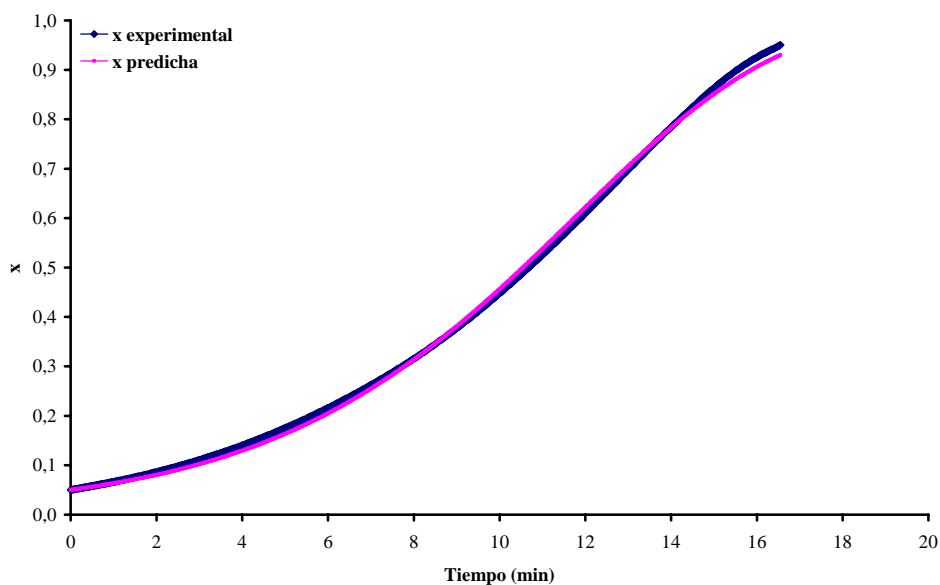


Figura VIII.11 Comparación entre la curva termogravimétrica experimental y la calculada a partir del modelo cinético de primer orden para la muestra PE11

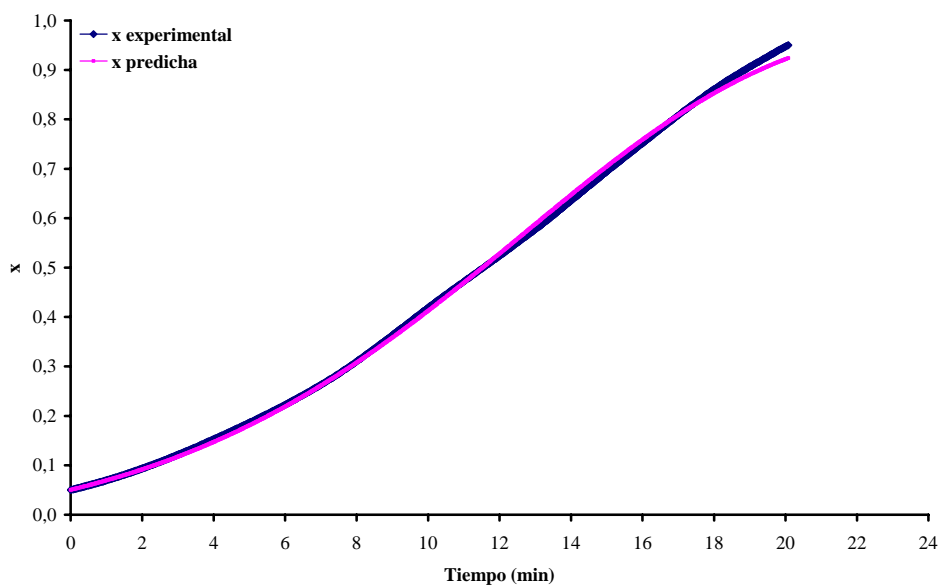


Figura VIII.12 Comparación entre la curva termogravimétrica experimental y la calculada a partir del modelo cinético de primer orden para la muestra PE12

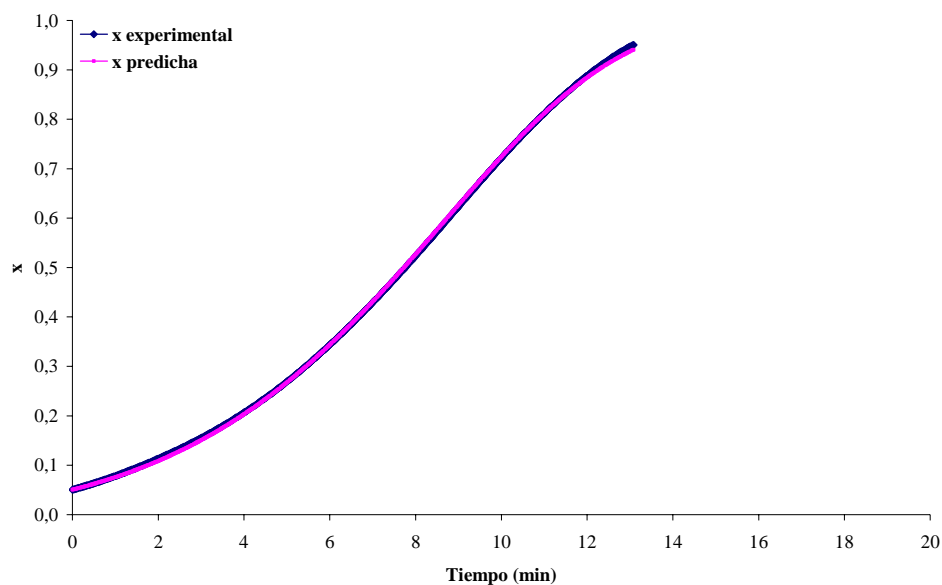


Figura VIII.13 Comparación entre la curva termogravimétrica experimental y la calculada a partir del modelo cinético de primer orden para la muestra PE13

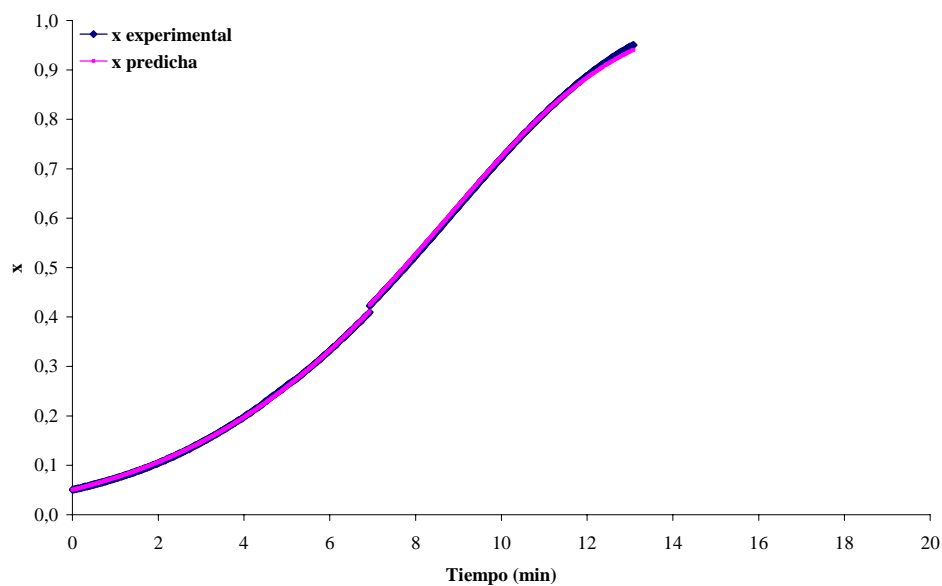


Figura VIII.14 Comparación entre la curva termogravimétrica experimental y la calculada a partir del modelo cinético de primer orden para la muestra PE14

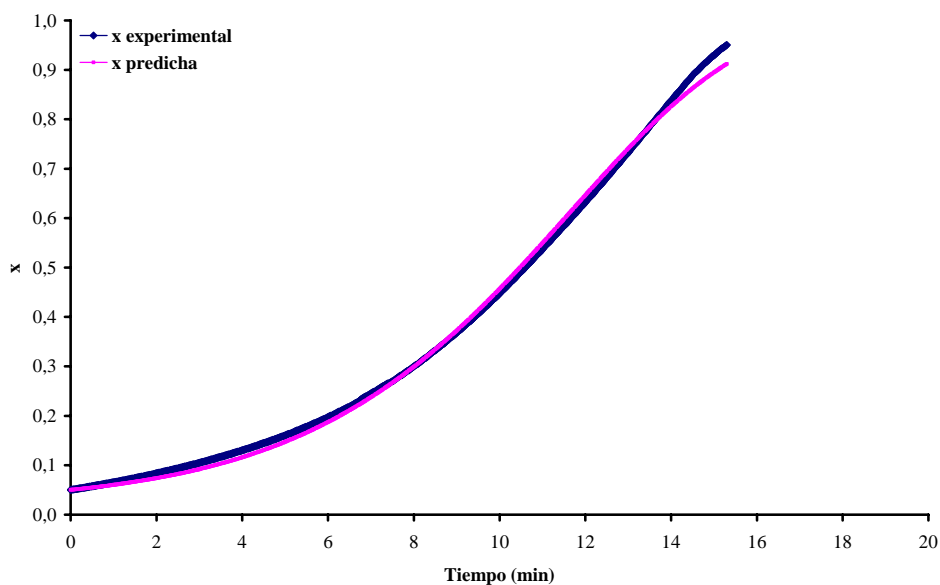


Figura VIII.15 Comparación entre la curva termogravimétrica experimental y la calculada a partir del modelo cinético de primer orden para la muestra PE15

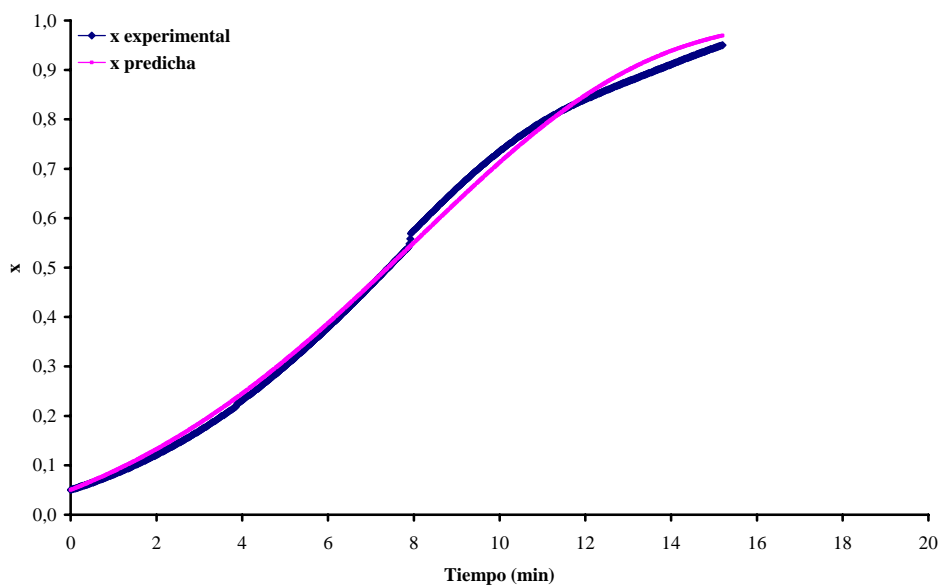


Figura VIII.16 Comparación entre la curva termogravimétrica experimental y la calculada a partir del modelo cinético de primer orden para la muestra PE16

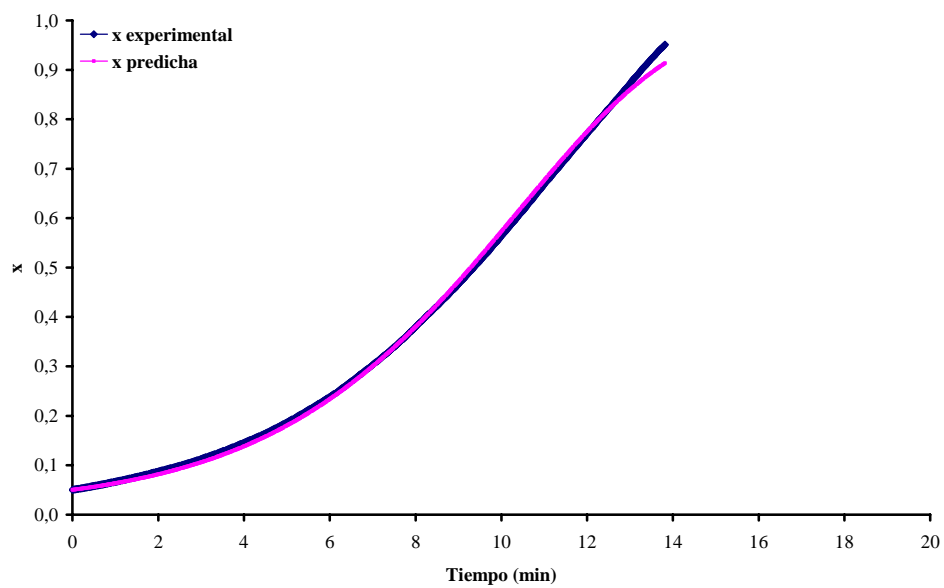


Figura VIII.17 Comparación entre la curva termogravimétrica experimental y la calculada a partir del modelo cinético de primer orden para la muestra PE17